Technische Untersuchungen über rumänisches Petroleum

Von der kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines

Doktors der technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieur)

genehmigte Dissertation

ACAD.
LUCR. RAT.
BIBL.

vorgelegt von

Joseph Rosenfeld
aus Bukarest

Referent:
Prof. Dr. G. Schultz

Korreferent:
Prof. Dr. W. Muthmann

Tag der mündlichen Prüfung 29. November 1906.

München 1909.

Druck von Max Steinebach, München.

Herrn Dr. L. Mrazec

Direktor des geologischen Institutes in Bukarest

in Verehrung

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Herrn Professor Dr. G. Schultz möchte ich an dieser Stelle für die freundl. Ueberlassung des Materials etc. für die überaus liebenswürdige Unterstützung, für das stets bekundete rege Interesse und die wertvollen Ratschläge in dankbarster Verehrung, meinen ergebensten Dank aussprechen.

Vielen Dank schulde ich auch Herrn Assistenten Dr. Jacob, der mich stets in liebenswürdiger Weise unterstützte.

Inhalts-Verzeichnis.

	Seite
Einleitung	1
Ueberführung von Brennpetroleum in Petroleumteer .	9
Ueberführung von Petroleumfraktionen in Petroleumteer .	18
Untersuchung des Teeres erhalten aus den Petroleumfraktionen die zwischen 170 und 230 Grad sieden .	21
Ueberführung von Petroleumdampf in Petroleumgasteer .	29
Untersuchung des Petroleumteeres, erhalten aus Petroleumdämpfen, die zwischen 170 bis 230 Grad übergehen .	30
Untersuchung der von 100 bis 150 Grad siedenden Fraktionen	30
Untersuchung der höher siedenden Fraktionen . .	32
Untersuchung der Fraktionen, die von 150 bis 170 Grad sieden	36
Untersuchung der Fraktionen 190 bis 230 Grad . .	38
Untersuchung der Fraktionen 230 bis 250 Grad . .	41
Untersuchung der Fraktionen 260 bis 270 Grad . .	41
Untersuchung der Fraktionen 270 bis 280 Grad . .	43
Untersuchung der Fraktionen 190 bis 230 Grad . .	44
Untersuchung der Fraktion 300 bis 310 Grad . .	45
Untersuchung der über 300 Grad siedenden Fraktionen .	45
Untersuchung der Fraktion 200 bis 210 Grad (12 mm) .	48
Technische Untersuchung einer rumänischen Petroleumreinigungslauge	60
Untersuchung desjenigen Teiles der Abfallauge, welcher mit Wasserdampf nicht flüchtig ist . . .	63
Beobachtungen bei einer vergleichenden Untersuchung von rumänischem und amerikanischem Petroleum .	70

Einleitung.

Der Gedanke, der dieser Arbeit zu Grunde liegt, ist rein technischer Natur; auf Grund von Versuchen und vergleichenden Untersuchungen, möge sie dazu beitragen, das Studium und die Anwendung eines in der Natur in so grossen Mengen vorkommenden Produktes nach einer dankbaren Richtung zu verfolgen. Obwohl man die Kenntnisse über Petroleum schon bis in die ältesten Zeiten (Ctesias 450 v. Chr. Gas in Karamamen; Aristoteles 350 v. Chr. Bull. soc. Geol. de France XXV, 25; Diodor 25 v. Chr. ebendaselbst; Plinius 50 n. Chr. ebendaselbst; Plutarch 6 n. Chr. ebendaselbst usw.) zurückführen kann, so wird man von einer eigentlichen Petroleumindustrie bis in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts kaum sprechen können.

Von dieser Zeitperiode angefangen, verbreitete sich dieser Industriezweig an vielen Orten unseres Erdballes, wo das Petroleum mit der Zeit, überall wo es ausgebeutet wurde, sowohl in technischer wie auch in wirtschaftlicher Beziehung, immer mehr und mehr an Bedeutung und Interesse gewann.

In dieser kurzen, 50jährigen Entwicklungsperiode der Petroleumindustrie hat sie ihren Höhepunkt erreicht und es ist jetzt ein förmlicher Stillstand in der Weiterentwicklung eingetreten.

Kein anderer Industriezweig hat in so kurzer Zeit solche ausserordentliche Fortschritte zu verzeichnen gehabt.

Die Art der heutigen Gewinnung des Rohöles, die Tiefbohrung, die sich im grossen und ganzen überall gleicht, war bis in die letzten Jahre, wo man noch so wenig Erfahrungen und spezielle geologische Kenntnisse hatte, mit sehr grossen Kosten und Risiken verbunden — mehr als 50 % solcher Tiefbohrungen blieben resultatlos.

Es ist selbstverständlich, dass eine solch riskante Industrie nur dort Fortschritte machen konnte, wo grosse Kapitalien zur Verfügung standen, und deshalb liegen den Vorkehrungen, nach denen man heute fast überall Petroleum gewinnt, die in Amerika gemachten Erfahrungen zu Grunde.

Heute, wo man sich eine gründliche Kenntnis über die geologische Bodenbeschaffenheit eines Terrains verschaffen kann, und so viele Erfahrungen gesammelt hat, dass im voraus gesagt werden kann, wo die Bohrung vorzunehmen ist, und wie weit man mit einer solchen zu gehen hat, kann das Petroleum auch dort mit Vorteil ausgebeutet werden, wo grosse Kapitalien nicht zur Verfügung stehen, und der riskante Unternehmungsgeist der Amerikaner nicht herrscht.

Die grossen Fortschritte in der Gewinnungsart bezw. Produktion von Rohöl können wir aus einigen statistischen Daten, die wir dem Moniteur du Pétrole Roumain nachträglich entnehmen, ersehen.

Gesamtproduktion von Rohöl von 1857—1906:

1857	275 To.	1881	4 327 966 To.
58	495	82	4 873 430
59	867	83	4 110 218
60	66 693	84	4 639 517
61	279 289	85	4 823 620

62	403 656 To.	86	6 161 243 To.
63	345 975	87	6 435 837
64	281 811	88	6 833 204
65	332 939	89	7 833 135
66	477 351	1890	9 817 695
67	435 676	91	11 722 229
68	485 392	92	11 442 242
69	560 325	93	11 965 630
1870	700 818	94	11 714 498
71	694 443	95	13 958 297
72	837 144	96	15 279 484
73	1310 618	97	15 951 173
74	1466 790	98	16 381 060
75	1630 642	99	17 160 213
76	1235 188	1900	19 570 163
77	1788 199	01	21 974 320
78	2077 291	02	24 288 023
79	2654 455	03	25 642 403
1880	3897 203	04	28 796 261
		05	28 486 424
		06	28 076 297

Die Weltproduktion stellt sich in den vorletzten 4 Jahren, auf Produktionsländerverteilt, wie folgt:

	1903		1904	
	Ton.	pCt.	Ton.	pCt.
Amerika	12 557 000	49,48	15 000 000	52,57
Russland	10 320 000	40,66	10 600 000	37,14
Holl. Indien . .	830 000	3.27	1 000 000	3,53
Galizien	713 800	2,81	827 000	2,88
Rumänien . . .	384 300	1,51	455 000	1,60
Brit. Indien . . .	325 400	1,25	404 000	1,41
Andere Produktionsgebiete . .	250 000	0,99	250 000	0,87
	25 380 500		28 536 000	

	1905		1906	
	Ton.	pCt.	Ton.	pCt.
Amerika	17636000	63,41	17248000	
Russland	6794000	24,39	7248000	
Holl. Indien . .	1200000	4.31	1290000	
Galizien	800000	2,87	760000	
Rumänien . . .	614000	2,20	887000	
Brit. Indien. . .	465000	1,67	465000	
Andere Produktionsgebiete . .	350000	1,29	350000	
	27859000		28158000	

Auch in einer anderen Richtung hat die Petroleumindustrie in dieser kurzen Entwicklungsperiode grosse Fortschritte gemacht.

Seit 1840 wurde das Erdöl, das bis dahin eine ganz beschränkte Anwendung, wie z. B. für medizinische Zwecke und als Schmiermittel gefunden hat, auch in einer anderen Richtung zur Anwendung gebracht, wie z. B. für Heizungs- und Beleuchtungszwecke.

Die Verwendung des Rohöles als Leuchtmittel zeigte jedoch anfangs grosse Uebelstände. Erstens enthielt dieses rohe Leuchtmaterial sehr niedrig siedende Bestandteile, die schon unter 0° leicht entflammbare Dämpfe entwickeln und welche, mit Luft in Berührung gebracht, heftig explodierende Gasgemische liefern. — Seine Verwendung war deshalb sehr beschränkt. Zweitens enthält das Rohpetroleum Verbindungen, die beim Verbrennen in Lampen sehr unangenehm riechende Gase liefern und eine äusserst störende Wirkung verursachen; drittens enthält das Rohpetroleum spezifisch

schwere Kohlenwasserstoffe, die ein kleines Aufsteigevermögen im Dochte aufweisen. — Die Intensität des Lichtes wird unter diesen Umständen immer kleiner und kleiner, da eine starke Verkohlung des Dochtes nicht zu vermeiden ist. Wegen der Unreinheit der Verbrennungsprodukte und Unvollkommenheit der Lampenkonstruktionen war nie eine vollkommene und vollständige Verbrennung zu erreichen, — man hatte immer mit russenden Flammen zu tun.

Erst vor ungefähr 50 Jahren kam man auf den Gedanken, das rohe Erdöl durch eine fraktionierte Destillation und nachherige chemische Reinigung durch Schwefelsäure und Natronlauge zu einem brauchbaren Produkt zu verarbeiten, das für Beleuchtungszwecke mit Vorteil verwendet werden konnte.

Die fraktionierte Destillation und die chemische Reinigung (Raffination) sind als die ersten grossen Fortschritte in der chemischen Petroleum-Industrie zu bezeichnen.

Die ersten Raffinerien wurden im Jahre 1859 von Dali aus Alexani zusammen mit dem deutschen Chemiker Koch in Nordamerika und 1863 von Milikof in Russland errichtet.

Von da an hat sowohl die mechanisch-technische wie auch die wirtschaftliche Seite der Petroleumindustrie einen kolossalen Aufschwung genommen, wie kein anderer Industriezweig in so kurzer Zeit.

Ein anderer grosser Fortschritt von ausserordentlicher Bedeutung ist die im Jahre 1871 von Ragosin gemachte Entdeckung, wonach man die Schweröle — durch Destillation von Petroleumrückständen gewonnen — an Stelle der Tier- und Pflanzenöle zu verwenden lernte.

Einige Angaben mögen die Bedeutung dieser Entdeckung zeigen.

Aus 100 kg Petrolrückstand (Pacura, Masut), welche einen Wert von ca. 3 Mark haben, erhält man durch Destillation ca. 60 % Schmieröldestillate, welche durch Raffination ca. 45 % Schmieröle verschiedener Qualitäten liefern.

Ausserdem erhält man bei der Destillation noch ca. 30 % Oeldestillations-Rückstände, Pacura, und 7 % Gasöl.

Die 45 % raff. Schmieröl werden im Durchschnitt mit 15 Mark

für 100 kg. verwertet d. h. mit . . .	6,75	Mark
die 30 pCt. à 3 Mark/100 kg.	0,90	„
7 pCt. à 4 Mark/100 kg.	0,28	„
Total	7,93	„
Davon gehen ab	2,50	„
Destillations- und Raffinationsspesen, es bleiben somit	5,43	„

für die Verwertung des Petrolrückstandes in dieser Form.

Daraus ist zu ersehen, von welcher Bedeutung in ökonomischer Beziehung die Verarbeitung auf Schmieröl ist.

Damit ist aber der letzte grosse Fortschritt von Bedeutung in der geschichtlichen Entwicklung der Petroleumindustrie gemacht worden.

Heute wie vor 40 Jahren wird das Petroleum in derselben Weise verarbeitet und ausgenützt, wenn wir von den heutigen maschinellen Vervollkommnungen und den damit verbundenen besseren Qualitäten und Ausbeuten der Derivate absehen.

Durch fraktionierte Destillation und durch die sog. Raffination wird das Rohöl zu verschiedenen Handelswaren verarbeitet.

Benzine, Brennpetroleum, Gasöle, Schmieröle, Paraffine sind noch heute die einzigen verwertbaren Petroleumpräparate und deren rationelle Gewinnung die einzigen Fortschritte in den letzten 40 Jahren.

Die Ursache dieses Stillstandes ist leicht zu finden, wenn wir die Arbeiten unserer Forscher, die sich mit dem Studium des Rohöles beschäftigt haben, berücksichtigen.

Fast alle befassten sich mit der wissenschaftlichen Untersuchung des Rohöles selbst, darin Kohlenwasserstoffe nachzuweisen, sie zu charakterisieren, zu isolieren usw. Hieher gehören die Mühen und wertvollen Arbeiten von Markownikow, Kurbatow, Konovalow, Beilstein, Aschan, Sidney Joung, Miss Emily Fortey (Herstellung von Hexamethylen und seiner Derivate aus galizischem Erdöl-Netroprodukte), Engler, Höfer, Ragosin, Kockusin, Poni, Aisinman, Wischin (Naphtene) und viele andere.

Alle diese Arbeiten sind von grosser wissenschaftlicher Bedeutung, haben aber in der Technik leider nur geringe Anwendung finden können. Würde man aber versuchen, das Petroleum, das eigentliche Brennpetroleum, nach Gewinnung der Benzine und Rückstände, welches an und für sich sehr wenig reaktionsfähig ist, in andere Produkte überzuführen, z. B. durch Chlorieren, Nitrieren, Oxydieren etc., so könnte man sicher zu Produkten kommen, welche sich leicht in wertvolle Derivate überführen liessen und so dem Brennpetroleum, nachdem es mit dem elektrischen

und Gaslichte später nicht mehr konkurrieren kann, eine gute Zukunft zu sichern.

Versuche in dieser Richtung sind noch nicht angestellt worden, und gerade hier könnte die Forschung das heute noch zu wenig geschätzte Naturprodukt besser ausnützen und zu einem wertvollen Ausgangsmaterial für manche Zweige der chemischen Industrie machen. Ausser dieser Ausnützung des Petroleums selbst durch Ueberführung desselben in reaktionsfähigere Produkte würden noch die Abfallprodukte in der Petroleumindustrie ein besonderes Interesse hervorrufen. Wie bekannt, werden die Erdöldestillate, um sie marktfähig zu machen, einer chemischen Reinigung (Raffination) unterworfen.

Diese Raffination besteht darin, die destillierte Fraktion zunächst mit Schwefelsäure (ca. 2 %) und dann mit Natronlauge zu behandeln, womit die dem Leuchten schädlichen Beimengungen des Destillates entfernt werden und wobei eine ganze Reihe chemischer Reaktionen — zumal gar nicht so einfacher (da sich bei der Behandlung mit Schwefelsäure reichlich Schwefeldioxyd bildet) vor sich geht.

Diese Beimengungen des Petroleumdestillates, die in der Schwefelsäure und Natronlauge enthalten sind und die bis heute nur in allgemeinen Zügen studiert wurden, obwohl sie unter Umständen für die Technik von besonderer Wichtigkeit sein könnten, nennt man Abfallsäuren und Abfallaugen. Selten wird daraus die Schwefelsäure regeneriert oder Natriumsulfat gewonnen — fast überall werden diese Abfälle von den Petroleumraffinerien als unnütz und als Last betrachtet.

Es liegt jedoch die Vermutung nahe, dass in diesen

Abfällen technisch verwertbare Produkte enthalten sind, deren Studium ein ganz dankbares wäre. Es könnten dadurch in der Petroleumgrossindustrie sehr rentable Zweigindustrien entstehen, die in wirtschaftlicher Beziehung einen grossen Einfluss auf die eigentliche Petroleumindustrie ausüben würden. Diese obengeschilderten Gesichtspunkte sind in vorliegender Arbeit näher berücksichtigt worden.

Die Ueberführung von rumänischen Petroleumfraktionen in Petroleumteer und die technische Untersuchung der oben erwähnten Abfallaugen bilden den I. Teil dieser Arbeit.

Ueberführung von Brennpetroleum in Petroleumteer.

Schon im Jahre 1877 hat Prof. Letny versucht, die Rückstände, die bei der Destillation des Rohproduktes entstehen, technisch zu verwerten, indem er diese Rückstände bei hohen Temperaturen in aromatishce Kohlenwasserstoffe überführte.

Er verwendete zu seinen Versuchen einen Petroleumrückstand von 0,87 spez. Gewicht und 270° Siedepnukt, den er durch glühende, mit Holzkohlen gefüllte eiserne Röhren von 1 Zoll Durchmesser leitete und dabei einen Teer von 1,207 spez. Gewicht erhielt.

Die Untersuchung dieses Teers ergab:

Bis 200° . . .	13,9 pCt.	Wasser . . .	2,3 pCt.
		bis 90° Benzol . . .	4,6 pCt.
		bis 145° Toluol und Homologe . . .	5,2 pCt.
200°—270°	26,9 pCt.	Naphtalin und unverändertes	
270°—340°	8,6 pCt.	Petroleum.	

Ueber 340°

a) 12 pCt. Petroleum 9,30 pCt.
Phenantren 2,70 pCt.
b) 7 pCt. Petroleum 5,20 pCt.
Anthracen 2,40 pCt.
c) 8 pCt. Petroleum 6,04 pCt.
Anthracen 1,94 pCt.

Ferner leitete Letny die Rückstände durch eine eiserne Röhre von 2 Zoll Durchmesser und 4 Fuss Länge. Er beobachtete dabei, dass die Zersetzung besser vor sich ging, wenn der Durchmesser der Rohre kleiner war.

Letnys Versuche wurden von Burg und Liebermann im Jahre 1878 (Ber. 11 S. 725) fortgesetzt.

Sie leiteten durch eine 3 cm weite Messingröhre Erdöl russischer Herkunft, und zwar wurde der Versuch so geleitet, dass sich kein, bezw. möglichst wenig Gas bildete.

Das zur Rotglut erhitzte Rohr war mit Coaks oder Bimstein gefüllt. Sie erhielten bei dieser Anordnung des Versuches hauptsächlich Benzol und Toluol, und was bemerkenswert ist, fast gar kein Anthracen. Salzmann und Wichelhaus führten im selben Jahre diese Versuche mit Braunkohlenteer aus (Ber. 11 802 und 1431) unter Anwendung von Holzkohle als Füllmasse nach den Vorschriften von Lissenko.

Lissenko verwendete ein zwischen 200° und 300° siedendes Oel und erhielt dabei 4 % Nitrobenzol liefernden Teer.

Bei allen diesen Versuchen wurden Kontaktsubstanzen wie Coaks, Holzkohle, Bimstein verwendet; hervorragende Wirkung sollen nach Salzmann und Wichelhaus auch platinierte Kohle und platinierter

Asbest hervorrufen. Worauf die Wirkung dieser Kontaktsubstanzen beruht, weiss man noch nicht.

Burg und Liebermann glaubten, dass bei Anwendung von Coaks als Füllmasse die Ausbeuten dadurch vergrössert werden, dass der Wasserstoff-Ueberschuss (es entstehen ja bei diesen Versuchen wasserstoffärmere Verbindungen) mit dem Kohlenstoff in Reaktion tritt.

Das scheint aber nicht der Fall zu sein, da sich immer Kohlenstoff reichlich abscheidet.

1878 schreibt Lissenko in seiner Abhandlung „Untersuchungen über russisches und amerikanisches Petroleum" folgendes: Beim Durchleiten von Bakuöl durch eine mit glühender Kohle gefüllte Röhre erhält man im Condensator einen Teer, welcher Benzol, sowie seine Homologen und ausserdem noch Naphtalin, Antracen etc. enthält.

Der Teer der Petroleumgasfabrik in Kasan, welcher als Nebenprodukt bei der Erzeugung von Oelgas gewonnen wird, enthält so bedeutende Mengen Benzol und Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, dass man dieselben mit Vorteil gewinnen könnte, um sie auf Farbstoffe zu verarbeiten. Im Jahre 1881 beschreibt Rudnew (Dmpl. Journ. 239 p. 72) die Verarbeitung des Petroleumgasteeres. Man bereitet in der Gasfabrik zu Kasan hydrogenisiertes Petroleumgas, indem man das mit Wasser vermischte Erdöl in Retorten zersetzt.

Um die Bildung von grossen Mengen Retortenkohle zu vermeiden, bringt man einmal täglich in jede Retorte eine kleine Charge von Sägespähnen. Die Menge der Sägespähne ist jedoch so gering, dass die aus denselben gebildeten Zersetzungsprodukte

keinen bedeutenden Einfluss auf die Zusammensetzung und Eigenschaften des Gases und Teeres ausüben können. Die Fabrik verarbeitet jährlich ungefähr 491 400 kg Erdöl aus Baku und erhält dabei 13 000 bis 16 380 kg Teer. Der Teer wird ohne vorherige Trennung des Wassers in einem grossen eisernen Kessel durch direkte Feuerung der Destillation unterworfen.

Zuerst gehen leichte Oele mit Wasser über, später destilliert Naphtalin. Die leichten Oele werden abermals rektifiziert, mit concentrierter Schwefelsäure und Aetzkalk behandelt und zuletzt mit Wasser ausgewaschen. Die auf diese Weise gereinigten Oele werden der Destillation unterworfen.

Zwischen 80° und 83° sammelt sich fast reines Benzol an. —

Nach dem Abdestillieren von Naphtalin unterwirft man den Teer keiner weiteren Verarbeitung mehr.

Im Jahre 1882 berichtet Liebermann (Sitzungsber. des Vereins zur Beförderung des Gewerbefl.) über die Fabrikation von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus Erdölrückständen in dem von Gebr. Nobel in Baku eingerichteten Betriebe.

Das von dieser Firma eingesandte aus Erdölrückständen dargestellte Anthracen bildete eine grüne Masse und enthielt die erste Probe 35 % reines Anthracen, die zweite Probe 25 %. Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen hat aus denselben ein Alizarin darstellen lassen, um zu sehen, ob in diesem Anthracen keine für die Alizarindarstellung schädliche Beimengung enthalten sei. Die Probe fiel sehr gut aus. 1000 kg Naphtarückstände

lieferten ca. 500 cbm Gas und durchschnittlich 300 kg = 30 % Teer, welcher 17 % Rohbenzol und 0,6 % Rohanthracen enthielt.

Die von Krämer mit solchen Rückständen in grossem Masstabe angestellten Versuche ergaben günstigere Resultate. Das von ihm dargestellte Benzol liess sich in jeder Beziehung mit dem vom Steinkohlenteer dargestellten vergleichen. Krämer verwendete 13—15 cm weite Röhren von 2—2,5 m Länge und verarbeitete in einem Ofen mit zwei solchen Röhren in 12 Stunden 50 kg dieser Rückstände. (Aehnliche Angaben siehe 1887 Lissenko — Zersetzung von Erdöl beim Erhitzen — Russ. Bergjourn. 349; Mac Arthur — Gas aus Mineralölen — Journ. of Gaslight 1888 p. 102.)

Im Jahre 1890 finden wir folgende Angaben: Zur Herstellung von Benzol, Toluol usw. aus Erdölrückständen wird nach F. Hlavaty (Chem. Zeitg. 1890 Nr. 39) ein über 400° erhitztes Wasser in ein ebenfalls auf 400° erhitztes Gemisch von 150 Teilen Erdölrückständen oder Teer mit 50—60 Teilen Sägespähnen und 25 Teilen Aetzkali geleitet.

Die dabei entstehenden Dämpfe werden durch rotglühende eiserne Röhren geleitet.

Aus dem so erhaltenen Destillat werden durch fraktionierte Destillation Benzol, Toluol, Xylol, Cumol, Cymol, Styrol abgeschieden und auf bekannte Weise identifiziert.

Will man die Ausbeute an aromatischem Teer noch vergrössern, so werden die Dämpfe, welche aus dem Kühler nicht condensiert entweichen und welche hauptsächlich aus Acetylen bestehen, entweder in dem Behälter, welcher das Gemisch von Petroleumrück-

ständen und Sägespähnen enthält, zurückgeleitet oder, wenn man aus denselben reines Benzol herstellen will, so müssen sie in einem Behälter, welcher ein Gemisch von gelöschtem Kalk und Eisenvitriol und $^1/_4$ des Volumens der Masse Sägespähne oder zerkleinertes Moos enthält, geleitet werden.

Nachdem man die Gase durch diese Mischung geleitet hat, und sie dadurch gereinigt sind, werden sie langsam durch ein mit Bimstein gefülltes, schwach glühendes Rohr geleitet. Es bildet sich dabei fast reines Benzol.

W. N. Oglobin beschreibt in folgender Weise die Herstellung von Benzol aus russischer Naphta (Z. Farben 1904 S. 293): Die Naphta wird nach einem von Nikiforow angegebenen Verfahren in gusseisernen, in Oefen eingemauerten Retorten, die auf 525° bis 550° erhitzt werden, zersetzt. Die Naphta fliesst durch eiserne Röhren, die sich in den Retorten befinden und zersetzt sich auf dem Wege zur Auslauföffnung der Retorte. Es werden dabei eine ganze Reihe solcher Retorten in die Oefen eingemauert. Jede Retorte ist mit einer Ablaufröhre, die zu einem Behälter führt, verbunden. In diesem Behälter werden alle Zersetzungsprodukte der Naphta, welche über 200° sieden, condensiert, während die Dämpfe und Gase, die unterhalb 200° sieden, durch ein besonderes Rohr nach einem durch Wasser gekühlten Schlangenrohr geleitet werden. Im ersten Behälter sammelt sich ein Teer in einer Menge von 35 %, der als Heizmaterial verwendet oder nochmals in der Retorte zersetzt werden kann. Im zweiten Behälter sammeln sich die Kohlenwasserstoffe, die unter 200° C sieden, während die entstandenen Gase in einer

Menge von 13 % bis 18 % in einen Gasometer geführt werden, wovon die verschiedenen Brenn- und Beleuchtungsstationen gespeist werden.

Der im zweiten Behälter gesammelte Teer wird von Nikiforow „Nützlicher Teer" genannt und wird in einer Menge von 27 % bis 32 % erhalten. Dieser Teer wird einer zweiten ähnlichen Behandlung unterworfen, und zwar je nach der Beschaffenheit des Produktes auf 700° bis 1200° bei einem Druck von zwei Atmosphären erhitzt.

Die der Retorte entströmenden Gase und Dämpfe gehen durch eine enge Oeffnung in den Flantsch der Abzugsröhre, wodurch die Erhaltung des erforderlichen Druckes in der Retorte ermöglicht wird.

Die Gase treten dann in den ersten Behälter, wo der schwerste Anteil der Zersetzungsprodukte verflüssigt wird.

Diesen Anteil nennt man nun den „aromatischen Teer". Die nicht condensierten Gase und Dämpfe treten durch eine Kühlschlange in einen weiteren Behälter, wo leichtere Anteile verflüssigt werden, während Gase und nicht verflüssigte Dämpfe in den Gasometer geführt werden. Die Temperatur des zweiten Behälters wird auf 150° bis 200° gehalten.

Der in dieser Weise aus beiden Behältern gewonnene aromatische Teer wird in einer Menge von 27 % bis 35 % der verwendeten Rohnaphta erhalten.

Die bei der Verarbeitung des „nützlichen Teers" entstehenden Gase betragen ca. 15 % der Rohnaphta. Der gesammelte aromatische Teer wird in geschlossenen, mit Dephlegmatoren versehenen Gefässen der fraktionierten Destillation unterworfen. Die erste Fraktion mit einer Siedetemperatur bis 120°

wird abgesondert und gesammelt; sie wird graues Benzol genannt.

Die folgenden Fraktionen von 160°, 180° und 200° werden ebenfalls abgesondert gesammelt und können wieder unter dem Druck von zwei Atmosphären zersetzt werden.

Die Fraktionen, die über 200° sieden, werden für die Darstellung von Naphtalin und Anthracen weiter verwendet.

Oglobin erhielt aus russischem Erdöle 38,9 % aromatischen Teer. Daraus, auf das Erdöl gerechnet:

4,56 % Benzol
3,34 % Toluol
1,76 % Xylol
2—3 % Naphtalin
1 % Anthracen.

Ferner wurden die Anilin- und Toluidinöle aus russischer Naphta von W. Oglobin näher untersucht (Z. Farben 1904, 183).

Nach dem Verfahren von Ragosin und Nikiforow (Wesnitk Shirow 4. 293) ist eine Fabrik in Kineschna Guv. Kostronia eingerichtet.

In einer Retorte wird Rohnaphta nicht höher wie auf 500° erhitzt, während in einer zweiten das Erhitzen der Naphta bis auf 1000° erfolgt.

Zur Zersetzung dienen zwei Oefen, die kontinuierlich arbeiten. Es sollen 38 % eines Teers erhalten werden, der 50 % aromatische Kohlenwasserstoffe enthält. Dieser Teer gibt bei der ersten Destillation hauptsächlich Rohbenzol — das entstandene Gas wird zu Beleuchtungszwecken, die schweren Kohlenwasserstoffe werden als Heizmaterial verwendet.

Die Ausbeute betrug auf Rohnaphta berechnet:

Benzol und Toluol 12 %, Naphtalin 3 % und Anthracen 1 %. Die Fabrik ist zur Verarbeitung von 150 000 Pud Rohnaphta eingerichtet, infolgedessen könnte sie 12 000—16 000 Pud Benzol liefern. (Leistg. d. chem. Technolog. 1904.)

Im Jahre 1905 wurden im organischen Laboratorium der Münchner technischen Hochschule unter der Leitung von Herrn Prof. G. Schultz zwei Untersuchungen über einen Petroleumgasteer ausgeführt.

Das Ausgangsmaterial dieser zwei Arbeiten war ein Petroleumgasteer der Gasfabrik Kiew, hergestellt aus einer Grosnyer Rhonaphta.

In den von Herrn Kunst untersuchten Fraktionen (130°—200° bei 12 mm Druck) wurden sicher nachgewiesen:

Dimethylnaphtaline	Ausbeute 1 %	des Rohteeres
Acenaphten	0,05 %	„
Phenantren	1,5 %	
Anthracen	0,1 %	

Die Ausbeute an Nicht-Pikratölen (Petroleumkohlenwasserstoffe) betrug $^2/_3$ %—$^3/_4$ % des Ganzen.

Herr Röhm (Inaugural-Dissertation) untersuchte die niedrig siedenden Fraktionen (bis 260° bei gewöhnlichem Druck).

Auf Veranlassung von Herrn Prof. G. Schultz habe ich nun versucht, die pyrogenen Reaktionen, die sich beim Durchleiten von Leuchtpetroleum (Fraktionen von 150—300°) selbst durch glühende Röhren bilden, zu untersuchen, um zu sehen, welche Verhältnisse sich bei der Vergasung niedrig siedender Fraktionen des Rohpetroleums abspielen, und ob man das Brennpetroleum mit Vorteil in Petroleumteer überführen könnte.

Ueberführung von Petroleumfraktionen in Petroleumteer

Es wurde für diese Operation rumänisches Petroleum, Marke Electoral, genommen.

Das Petroleum wurde zunächst roh fraktioniert. Die einzelnen Fraktionen wurden nochmals rektifiziert und die Destillate von 10° zu 10° in einer gewöhnlichen Vorlage aufgefangen. Es wurde dazu eine gewöhnliche Destillationsvorrichtung gewählt.

Für den obengenannten Versuch wurden schon deshalb einzelne Fraktionen genommen, um die pyrogenen Reaktionen nicht zu sehr zu komplizieren und die Zersetzungsmöglichkeit zu beschränken.

Im übrigen würde es interessant sein, zu sehen, in welchem Zusammenhange die erzeugten pyrogenen Kohlenwasserstoffe zu den Petroleumkohlenwasserstoffen stehen.

Der Versuch wurde so angestellt, dass tropfenweise die zu zersetzende Petroleumfraktion aus einem Tropftrichter durch ein in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen zur Rotglut erhitzten Eisenrohr von ca. 4 m Durchmesser und etwa 1,40 m Länge geleitet wurde. Viel Wert ist bei solchen und überhaupt bei allen Destillationsarbeiten auf die Geschwindigkeit, mit welcher der Versuch ausgeführt wird, zu legen. Es muss in unserem Falle die Zahl der Petroleumtropfen, die durch das Rohr pro Sekunde durchgleiten, möglichst konstant gehalten werden, da die Zusammensetzung des erhaltenen Teeres sich nach der Führung der Vergasung richtet und zwischen sehr weiten Grenzen schwanken kann.

Es ist bekannt, dass ein Gasteer umso reicher an aromatischen Kohlenwasserstoffen ist, je langsamer die Zersetzung geleitet und je höher die Zersetzungstemperatur gehalten wird. — Bei rascher Vergasung und niedriger Vergasungstemperatur wird ein grosser Teil des Oeles unverändert bleiben. Ich habe die Versuchsgeschwindigkeit so gewählt, dass immer ein Tropfen pro Sekunde zur Vergasung kam. Die Zersetzungsprodukte, welche über 100° sieden, wurden in einer ersten Vorlage, welche sich in einem kochenden Wasserbade befand, in flüssiger Form aufgefangen, während die Gase, Dämpfe und mitgerissenen Flüssigkeitsteilchen durch einen Liebig'schen Kühler geleitet und in einer zweiten Vorlage aufgefangen wurden. Die aus der zweiten Vorlage entweichenden Gase bestehen hauptsächlich aus Wasserstoff und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Die Anordnung ist aus Fig. 1 (S. 20) zu ersehen.

Es war bei dieser Anordnung des Versuches zu bemerken, dass das Petroleum (Fraktion 170°—230°) sich als eine sehr leicht zersetzliche Flüssigkeit erwies. Nach einer halben Stunde war das Rohr, obwohl jede Ausfüllung mit Koksstücken, Kupferspähnen etc. vermieden wurde, mit Kohle verstopft, so dass die Operation des Durchleitens unterbrochen werden musste. Ich war gezwungen die Temperatur des Ofens niedriger zu halten; demzufolge wurden die Ausbeuten an aromatischen Kohlenwasserstoffen sehr schlechte. Eine grosse Menge Petroleumkohlenwasserstoffe ging unverändert durch das Rohr. Auch bei dieser niedrigeren Temperatur war die Abscheidung von Kohle eine sehr beträchtliche. Da die einzelnen Petroleumfraktionen

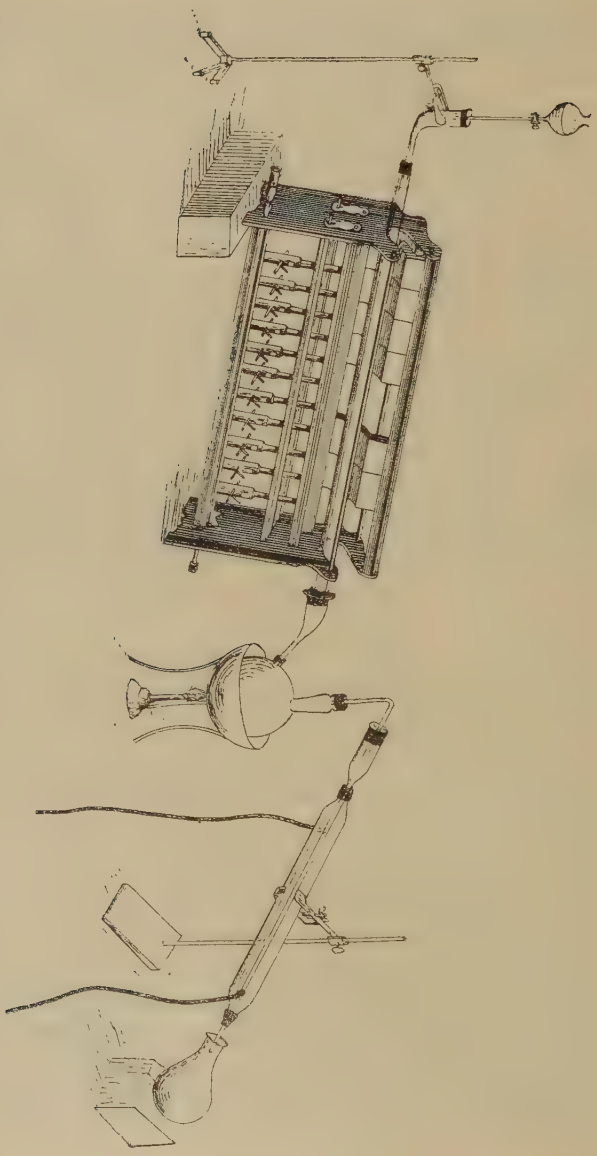


Fig. 1.

von 10° zu 10°, die mir zur Verfügung standen, in zu kleiner Menge vorhanden waren, um den aus jeder einzelnen Fraktion entstandenen Teer besonders abzufangen und für sich zu analysieren, so musste ich mehrere Fraktionen für den obigen Versuch in Anspruch nehmen; jedoch wurde jede Fraktion für sich, eine nach der anderen, durchgeleitet und nur die gebildeten Destillate mit einander vereinigt.

Ich erhielt auf diese Weise von den Fraktionen, die zwischen 170° und 230° sieden, ca. 2 Liter Petroleumteer, der eine dunkelbraune, süsslich-widerlich riechende Flüssigkeit darstellt.

Untersuchung des Teeres erhalten aus den Petroleumfraktionen die zwischen 170 und 230 Grad sieden.

Für die weitere Bearbeitung wurde dieser Teer einer fraktionierten Destillation unterworfen, unter Anwendung des in Fig. 2 (S. 22) abgebildeten Apparates.

Die Destillate wurden von 20° zu 20° in besonderen Vorlagen aufgefangen und jedes dieser Destillate von Säure und basischen Bestandteilen befreit. Zu diesem Zweck wurden sie zuerst mit einer verdünnten Kalilösung einige Male durchgeschüttelt, von der Lauge durch Absitzenlassen derselben getrennt und dann mit einer verdünnten 10prozentigen Schwefelsäurelösung behandelt. Nach Entfernung der Säureschicht wurden die Destillate bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit heissem Wasser gewaschen und mit frisch geglühtem Glaubersalz getrocknet.

Die Reinigungssäure und Lauge wurden nicht weiter untersucht; die gereinigten Destillate wurden einer weiteren Destillation unterworfen unter An-

wendung derselben Destillationsvorrichtung. An Stelle des Kupferkessels wurde diesmal ein kurzhalsiger Jenaër ½ Liter Kolben verwendet und die Destillate von 10° zu 10° aufgefangen.

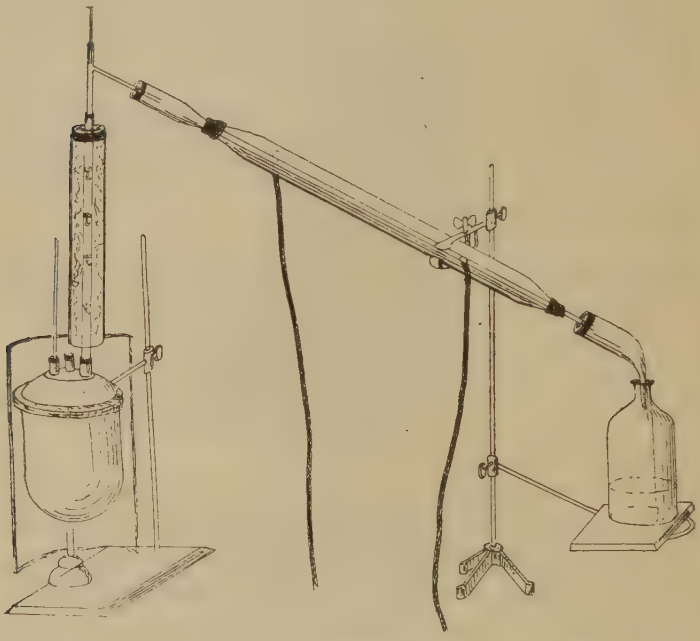


Fig. 2.

Eine Ausscheidung fester Kohlenwasserstoffe war nicht zu bemerken, auch bei den höchsten Fraktionen, die zwischen 270° und 280° übergingen. Diese Tatsache wird mit dem Umstande zusammenhängen, dass die festen aromatischen Kohlenwasserstoffe, besonders wenn sie in kleinen Mengen vorhanden sind, sich in den begleitenden Oelen leicht lösen und erst durch Kälte gezwungen, sich auszuscheiden.

G. von Bechi hat auf Veranlassung von Prof. Gräbe (vgl. Ber. 1879 S. 1976) die Löslichkeit einiger Teerbestandteile in absolutem Alkohol und Toluol bestimmt, womit die obige Behauptung experimentell bewiesen wurde.

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Kohlenwasserstoff	100 Teile Toluol lösen		100 Tle. abs. Alkohol lös.	
	in der Kälte	bei 100°	in der Kälte	Beim S.-P. des Alkohols
Naphtalin . . .	31,94 T. [16,5°]	in allen Verhältnissen	5,29 T. [15°]	in allen Verhältnissen
Anthracen . . .	0,92 T. [16,5°]	12,94	0,076 T. [16°]	0,83
Phenantren . .	33,02 T.	— in allen Verhältnissen	2,62 T. [16°]	10,08
Pyren . . , . .	16,54 T.	— sehr löslich	1,37 T. [16°]	0,17
Chrysen	0,24 T.	— 5,39	0,097 T, [16°]	0,17
Carbazol	0,55 T.	— 5,46	0,92 T. [14°]	3,88
Phenylnaphtylcarbazol	—	— 0,39—0,57	—	—
$C_{16}H_{11}N$ . . .	kaum löslich	—	kaum löslich	—
Anthrachinon .	0,19 T. [15°]	2,56	0,05 T, [18°]	2,249

Aehnlich wie zu Toluol werden sich diese Körper auch zu den anderen flüssigen Kohlenwasserstoffen verhalten, wie ich im Verlaufe meiner weiteren Untersuchungen öfters Gelegenheit hatte, mich zu überzeugen. So z. B. bleibt Naphtalin bei Gegenwart von grösseren Mengen Dimethylnaphtalin und anderen flüssigen Kohlenwasserstoffen in Lösung, wie auch Phenantren und Anthracen, wenn dieselben in kleinen Mengen vorhanden sind. Auf eine weitere Rektifikation dieser Destillate innerhalb engerer Intervalle musste verzichtet werden wegen der verhältnismässig kleinen Gewichtsmengen der Destillate, die mir zur Verfügung standen. Es müsste eine andere

Methode angewendet werden, um die gesuchten aromatischen Kohlenwasserstoffe zu isolieren und zu identifizieren. Es wurden im Laufe der Zeit verschiedene Methoden vorgeschlagen, um die aromatischen Kohlenwasserstoffe von den polymethylenen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen zu trennen. Als wirksamstes Mittel zur vollständigen Trennung dieser Kohlenwasserstoffe wird die Nitriersäure, ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure im Verhältnis von 4:1, angesehen. Es wurden für diese Trennung auch andere Reagenzien vorgeschlagen, doch erwiesen sich in der Praxis alle als unvollkommen, wie z. B. konz. Salpetersäure oder konz. Schwefelsäure, welche Beilstein, Schützenberger, Kurbatow, Jonin u. a. in ihren Arbeiten angewandt haben. — Markownikow (vgl. Liebigs Anal. A. 301 p. 164) hat jedoch in den letzten Zeiten gezeigt, dass die Wirkung der conc. Schwefelsäure nur unvollkommen sei (siehe Poni, Recherches sur les compos. chim. du. Petr. en Roum.).

Eine sichere und verhältnismässig angenehmere Methode besteht darin, die aromatischen Kohlenwasserstoffe in Form ihrer Pikrate abzuscheiden. Sie wurde in unserem Laboratorium immer mit Vorteil angewandt (vgl. die Arbeiten von Würth, Kunst, Röhm).

Diese Methode habe auch ich den anderen vorgezogen.

Die niedrig siedenden Fraktionen reagieren mit Pikrinsäure nicht, sie stellen noch unzersetzte Kohlenwasserstoffe dar, welchen augenscheinlich keine aromatischen Kohlenwasserstoffe beigemengt sind.

Es wurden verschiedene Methoden versucht, um in den niedrig siedenden Fraktionen Benzol, Toluol etc. nachzuweisen. Merkwürdigerweise konnten diese Kohlenwasserstoffe nicht nachgewiesen werden, ausser Benzol in sehr kleinen Mengen durch die Chlorkalkanilinreaktion.

Die höher siedenden Fraktionen von 150° bis 280° reagierten in bekannter Weise mit Pikrinsäure.

Jede dieser Fraktionen wurde mit je 20 g Pikrinsäure in alkoholischer Lösung versetzt. Zu diesem Zweck wurden die betreffenden Oelfraktionen auf dem Wasserbade in Alkohol gelöst, da dieselben nur in der Hitze in Alkohol löslich sind und dieser Lösung die abgewogene Menge Pikrinsäure zugegeben. Nachdem das Produkt auf dem Wasserbade kurze Zeit digerierte, wurde die Abscheidung der Pikrate (durch rasches Abkühlen) in Form kleiner Krystalle hervorgerufen. Dieselben wurden abgenutscht und auf poröse Tonteller gepresst; mit den Filtraten wurde dieselbe Operation vorgenommen und solange wiederholt, bis die schliesslich erhaltenen Filtrate bei weiterer Behandlung mit Pikrinsäure keine reinen Pikrate, vielmehr nur Pikrinsäure ausfallen liessen.

Die Farben der so erhaltenen Pikrate waren in den ersten Fraktionen tiefgelb, in den letzten citronengelb.

Da die Pikratmengen, die auf diese Weise gewonnen, zu klein waren, um sie alle für sich einzeln weiter zu verarbeiten, wurden sie miteinander vereinigt.

Die vereinigten Pikrate mussten nun zersetzt werden, um die Kohlenwasserstoffe, die ihnen zu Grunde liegen, zu isolieren.

Man kann zu diesem Zwecke verschieden verfahren: Entweder a) durch Einleiten von gasförförmigem, trockenem Ammoniak in die alkoholische oder benzolische Pikratlösung und Abfiltrieren vom abgeschiedenen Ammoniumpikrat, das in Alkohol unlöslich ist, oder b) durch Versetzen des in wenig Wasser suspendierten Pikrates mit einer wässerigen Ammoniaklösung und Abdestillieren der abgeschiedenen Oelschicht mit Wasserdampf. Ich habe in diesem Falle die zweite Methode angewandt.

Die Pikrate wurden in der Wärme mit einer wässerigen Ammoniaklösung zersetzt, die abgeschiedene Oelschicht mit Wasserdampf überdestilliert, mit Aether aufgenommen und nach Verjagen des Aethers das Oel für sich fraktioniert. Es wurde auf diese Weise ein Produkt erhalten, das zum Teil schon im Kühlrohr zu einer festen, weissen Masse erstarrte und eine ölige Flüssigkeit, die bis 260° überdestillierte. Durch Ausfrierenlassen wurde aus dieser öligen Flüssigkeit ein weisser, fester Körper abgeschieden, der mit dem im Kühlrohr erstarrten vereinigt, in wenig Alkohol aufgelöst wurde. Der Körper krystallisierte in glänzenden Schuppen aus, die für Naphtalin charakteristisch sind und zeigte einen Schmelzpunkt von 80°.

Schmelzpunkt von Naphtalin ist 80°. Um die Anwesenheit von Naphtalin sicher festzustellen, wurde eine Analyse gemacht.

Gefunden:

Kohlenstoff	93,04 %
Wasserstoff	6,41 %

Berechnet für Naphtalin:

Kohlenstoff	93,16 %
Wasserstoff	6,84 %

Aus der öligen Flüssigkeit wurde diesmal schon in der Kälte mit einer in der Kälte gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung ein citronengelbes Pikrat ausgeschieden. Das abgenutschte und auf porösen Tontellern ausgepresste Pikrat wurde so lange aus Alkohol fraktioniert und umkrystallisiert, bis konstante Schmelzpunkte erreicht wurden. Ich erhielt schliesslich zwei Pikrate, ein orangegelbes mit dem Schmelzpunkt 119° und ein anderes von fast derselben Farbe (dunklere Nuance) mit dem Schmelzpunkt 118,5°.

Da sowohl das Pikrat von β-Dimethylnaphtalin wie auch dasjenige von Trimethylnaphtalin orangegelbe Nadeln darstellt von nahezu gleichem Schmelzpunkt (Pikrat von β-Dimethylnaphtalin Schmelzpunkt 118°, Pikrat von Trimethylnaphtalin Schmelzpunkt 119°), so musste noch eine Pikrinsäurebestimmung gemacht werden, um die Natur des vorliegenden Kohlenwasserstoffes feststellen zu können. Ich erhielt folgende Zahlen:

	I.	II.
Gewicht des angewandten Pikrates	1,2341	1,0405
Gewicht des erhaltenen Ammoniumpikrates	0,7814	0,6594
Theoretisch berechnet für Dimethylnaphtalin	0,788	0,665
Theoretisch berechnet Trimethylnaphtalin	0,761	0,641

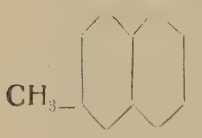
Diese Bestimmungsmethode ist sehr genau, so dass wir mit Sicherheit behaupten können, dass der

Kohlenwasserstoff, der unseren beiden Pikraten zu Grunde liegt, β-Dimethylnaphtalin ist. Im übrigen stimmte auch der Siedepunkt annähernd für diesen Kohlenwasserstoff.

Das β-Dimethylnaphtalin, das wir isoliert haben, hat die Formel:

dessen Pikrat den Schmelzpkt 119°

nicht



„ „ „ „ 144° oder

„ „ „ „ 141° hat

Andere Kohlenwasserstoffe oder Derivate des Naphtalins konnte ich bei den kleinen Destillatmengen und den daraus hergestellten Pikratmengen, die mir zur Verfügung standen, obwohl noch viele andere sicher in denselben vorhanden sind, nicht nachweisen. Viele von mir in dieser Richtung angestellte Versuche konnten wegen Mangel an Material nicht zu Ende geführt werden.

Da die Ausbeute an Teer durch diese Anordnung des Versuches, welche sich für schwerzersetzende

Flüssigkeiten vorzüglich eignet, sehr schlecht ausfiel, haben wir eine andere Anordnung getroffen.

Ueberführung von Petroleumdampf in Petroleumgasteer.

Statt das Petroleum direkt tropfenweise durch die Röhre zu leiten, wurde erst in einer Kupferblase, die sich in direkter Verbindung mit der Röhre befand, das Petroleum in Dampfform übergeführt und nun der so erzeugte Petroleumdampf durch das glühende Rohr geleitet. Diese Anordnung schien von Anfang an, sehr vorteilhaft zu sein. In erster Linie konnte bemerkt werden, dass jede grössere Verkohlung vermieden wurde und ein Verstopfen der Röhre nie eintrat.

Der Versuch konnte auf diese Weise tagelang ohne Unterbrechung durchgeführt werden.

Nach dreitägigem Arbeiten waren die inneren Rohre mit einer dünnen Kohlenschicht bedeckt, die übrigens als Kontaktsubstanz wirkte.

Da diesmal ein Verstopfen der Röhre nicht zu befürchten war, wurde dieselbe lose mit Kupferspähnen gefüllt. Im übrigen wurde an der Anordnung des Apparates, Fig. 1, nichts geändert.

Die Röhre wurde bis zur hellsten Rotglut erhitzt.

Diesen obengenannten Vorteilen steht aber ein grosser Nachteil gegenüber und zwar: Die Dampfmenge, die in der Zeiteinheit durch die Röhre hindurchgeht, kann nicht konstant gehalten werden bei den immer steigenden Siedetemperaturen der übergehenden Kohlenwasserstoffe. Der Versuch kann somit nicht gleichmässig dirigiert werden, wenigstens nicht ohne Schwierigkeiten.

Ich glaube, dass das Einschalten eines gewöhnlichen Dampfüberhitzers zwischen Dampferzeuger und Zersetzungsrohr in jeder Beziehung sehr günstig wäre. Die Dämpfe könnten vor Eintritt ins Vergasungsrohr auf eine bestimmte Temperatur (300—400°) gebracht werden, was für die Zusammensetzung des erzeugten Teeres sehr vorteilhaft wäre. Ein Verstopfen des Dampfüberhitzers wäre nach dem Vorhergesagten nicht zu befürchten.

Untersuchung des Petroleumteeres, erhalten aus Petroleumdämpfen, die zwischen 170 bis 230 Grad übergehen.

Dieser aus den Petroleumfraktionen, die zwischen 170° und 230° destillieren, nach der eben geschilderten Methode erzeugte Teer, wurde genau in derselbn Weise wie der erste für die weitere Untersuchung verarbeitet: Durch fraktionierte Destillation und nachherige chemische Raffination mit Natronlauge und Schwefelsäure.

Untersuchung der von 100 bis 150 Grad siedenden Fraktionen.

Dieselben addieren mit grosser Begierde Brom, mit concentrierter Schwefelsäure geben sie eine rote Lösung, welche an der Luft rasch verharzt, und ein sehr angenehmer, terpentinartiger Geruch, an Pfefferminz erinnernd, macht sich bemerkbar. In ähnlicher Weise verhält sich auch Terpentinöl beim Behandeln desselben mit concentrierter Schwefelsäure: Nach kurzer Zeit tritt energische Verharzung ein; mit Salzsäure behandelt, geht ein Teil derselben in Lösung, und

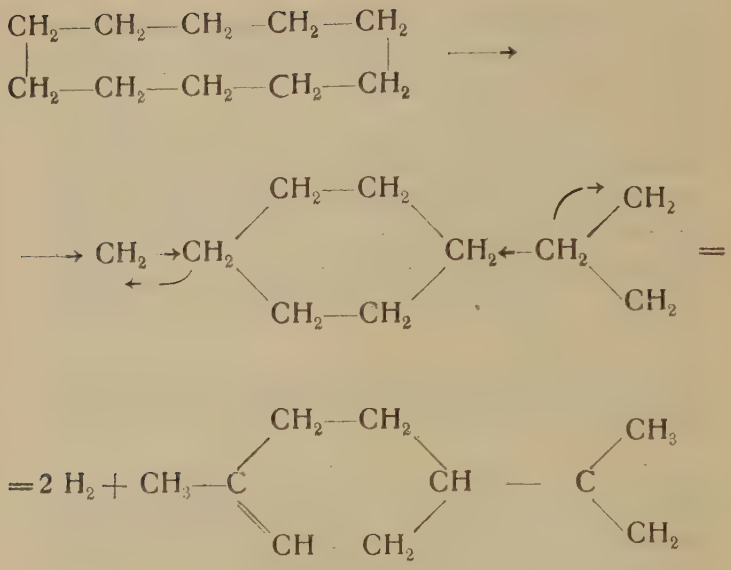
nach Behandlung dieser Lösung mit Natronlauge fällt ein weisser flockiger Niederschlag aus, der nach gewöhnlichem Kampfer riecht.

Auf Papier hinterlassen sie einen Fettfleck, der nach kurzer Zeit, besonders beim gelinden Erwärmen, verschwindet — Unterschied von Petroleum — analog mit Terpenen; mit concentrierter Salpetersäure oder einem Gemisch von concentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure tritt heftige Reaktion ein, analog mit den Terpenen.

Zum Vergleich wurde Terpentinöl genommen, das dieselben Reaktionen gibt.

Die mir zu Gebote stehenden Destillatmengen gestatten nicht eine eingehendere Untersuchung dieser Körperklasse vorzunehmen. Wenn es uns aber gestattet ist, nach dem Geruch und den andern allgemeinen Reaktionen der Terpene eine Meinung zu äussern, so können wir behaupten, dass die Petroleumfraktion zwischen 160° und 230° beim Durchleiten durch glühende Röhren neben anderen ringförmigen Gebilden auch terpentinartige Verbindungen liefert.

Da die Petroleumfraktion, welche zwischen 230° und 300° siedet, beim Durchleiten durch glühende Röhren, wie wir später sehen werden, solche Produkte nicht liefert, so kann man annehmen, dass das Dekanaphten und seine benachbarten Naphtene durch eine Art Sprengung des Moleküls, Umlagerung und Kondensation bei Anwendung hoher Temperaturen Terpene liefern nach folgendem Schema:



und dass diese Terpene als Uebergangsprodukte von diesen Naphtenen zu den eigentlichen aromatischen Kohlenwasserstoffen sich bilden. —

Was den Nachweis von Benzol und seiner Homologen anbetrifft, sei auf das auf Seite 24 Gesagte hingewiesen.

Untersuchung der höher siedenden Fraktionen.

Für die Untersuchung der höher siedenden Fraktionen wurde darauf Wert gelegt, die Anwesenheit von aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Herstellung von Pikraten und weitere Untersuchung derselben festzustellen.

In folgender Tabelle sind die Pikrate bildenden Kohlenwasserstoffe, geordnet nach steigendem Schmelzpunkte ihrer Pikrate, angegeben.

	Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffes in °	Siedepunkt des Kohlenwasserstoffes in °	Beschaffenheit des Pikrates	Schmelzpunkt des Pikrates in °
β Aethylnaphtalin	19	251	gelbe Nadeln	69—70
Methylinden .	—	206	gelbe Nadeln	75—76
γ Methylendiphenylen . .	116	295	gelbe Nadeln	79—81
Fluoren . . .	113	295	gelbe Nad. aus ätherisch. Lösg. umkrystallisieren	81 [1])
Benzol	5,4	80,4	hellgelbe Krystalle wenig beständig	84,3
Isoamylnaphtalin	—	—	zitron-gelbe Nadeln	85—90
Propylnaphtalin	—	—	zitron-gelbe Nadeln	89—90
1, 2, 3, 4, Tetramethylbenzol . . .	—4	204	gelbe Nadeln	92—96
Isobutylnaphtalin . .	—	280	gelbe Nadeln	96
Inden	—	178	gelbe Nadeln	98
α Aethylnaphtalin . .	—	258	zitron-gelbe Nadeln	98

[1]) Nach Beilstein Fluorenpikrat rot-braune Prismen Schmelzpunkt 79—80°.

	Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffes in °	Siedepunkt des Kohlenwasserstoffes in °	Beschaffenheit des Pikrates	Schmelzpunkt des Pikrates in °
Diacetenylphenyl ($C_6H_5C{=}C.C{=}C.C_6H_5$)	97	-	hellgelbe rhombische Krystalle	108
β Isamylnaphtalin . .	—	—	zitron-gelbe Nadeln	110
α Naphtylpropen . . .	—	—	rote Nadeln	110
Isamylnaphtalin	59	—	schwach. braunrote Nadeln	115
β Methylnaphtalin . .	32,5	241—242	tief-gelbe Nad.	115
β Dimethylnaphtalin . .	—	—	orangegelbe Nadeln	118
Trimethylnaphtalin aus Erdöl .	—	—	dunkel orangegelbe Nadeln	119
1,2,6, Trimethylnaphtal.	—	—	orangegelbe Nadeln	122—123
Methylisopropylphenantren . . .	98	394	orangegelbe Nadeln	123
Pentamethylbenzol . . .	53	230	goldgelbe Nadeln	131
Dimethylnaphtalin . .	—	256—258	gelbe Nadeln	134
Tetramethylnaphtalin aus Erdöl .	—	—	rote Nadeln	138

	Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffes in °	Siedepunkt des Kohlenwasserstoffes in °	Beschaffenheit des Pikrates	Schmelzpunkt des Pikrates in °
Anthracen . .	213	351	rote Nadeln aus Benzol umkrystallisieren	138 141 (Beilstein
1,4 Dimethylnaphtalin . .	—	252— 264	orangegelbe Prismen	139)
2,6 Dimethylnaphtalin . .	—	—	orangegelbe Nadeln	142— 143
α Dinaphtylmethan . . .	109	über 360	rotgelbe Prismen	142— 143
Phenantren .	99	340	gelbe Nadeln	144 (Gräbe 145 corr.)
Pseudophenantren im Rohanthracen	115	—	hellrote Nadeln	147
Naphtalin . .	79	218	goldgelb. Nadeln	149
Acenaphten .	95	277	orangerote Prismen	161— 162
Hexamethylbenzol . . .	164	264	orangegelbe Tafeln	170
Dimethylnaphtal aus Erdöl	—	—	orangegelbe Nadeln	180
Fluoranten . .	116	250	(60 mm) rötlichgelbe Nadeln	182 (Fittig Gebhard 182 —183

	Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffes in °	Siedepunkt des Kohlenwasserstoffes in °	Beschaffenheit des Pikrates	Schmelzpunkt des Pikrates in °
Acenaphtylen	92	270	gelbe Nadeln sehr schwer lösl. in kalt. Alkohol	201—202
Pyren	145	260	rote Nadeln	222
Chrysen . . .	250	—	rote Nadeln	nicht bestimmt
Phenylantracen . .	152—153	—	rote krystall. Verbindung	

Untersuchung der Fraktionen, die von 150 bis 170 Grad sieden.

In diesen Fraktionen habe ich versucht, die Anwesenheit von Mesitylen und Pseudocumol nachzuweisen; zu diesem Zweck wurden sie erstens mit concentrierter Schwefelsäure unter fortwährendem Umrühren und Kühlung behandelt, um das Pseudocumol mittels einer schwer löslichen Sulfosäure abzuscheiden. Es entstand dabei etwas Verharzung. Das Oel wurde dann mit Wasserdampf längere Zeit behandelt, um die Sulfosäure zu zersetzen und die Oelschicht mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion zu waschen. Die letzten Spuren Säure wurden mit einer sehr verdünnten Sodalösung entfernt. Nun wurde die reine Oelflüssigkeit nach dem Trocknen mit entwässertem Glaubersalz in alkoholischer Lösung mit

20 g Pikrinsäure versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt. Die Pikrinsäure ging unter Rotfärbung der Flüssigkeit in Lösung und nach dem Erkalten schieden orangegelbe Krystalle aus.

Das so erhaltene Pikrat wurde abgenutscht, das Filtrat wieder mit Pikrinsäure versetzt und so weiter wie oben verfahren, bis nur reine Pikrinsäure ausfiel. Die nicht umkrystallisierten Pikrate zeigten Schmelzpunkte von 80°—89°.

Sie wurden miteinander vereinigt und mit Ammoniak zersetzt. Die abgeschiedene Oelschicht nach ihrer Trennung von der pikrinsauren Ammonium-Lösung wurde mit concentrierter Salpeter-Schwefelsäure 1:2 erst bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, dann kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und in kaltes Wasser gegossen — das ausgeschiedene feste Nitroprodukt wurde in Alkohol gelöst.

Die in sehr kleinen Mengen ausfallenden gelben Krystalle zeigten einen Schmelzpunkt von 165°.

Da Trinitromesitylen einen Schmelzpunkt von 230°—232° zeigt und da mir sehr wenig Substanz zur Verfügung stand, konnte ich den Beweis für die Anwesenheit von Mesitylen nicht erbringen; wohl ist es aber bewiesen, dass aromatische Kohlenwasserstoffe in diesen Fraktionen vorhanden sind.

Ebenso gelang es mir nicht, in der Fraktion 170°—180°, den Kohlenwasserstoff, der dem Pikrate dieser Fraktion zu Grunde liegt, sicher zu bestimmen.

Ein auf dieselbe Weise wie zuvor hergestelltes Pikrat zeigte einen konstanten Schmelzpunkt von 89°—92°.

Inden siedet bei 178° und dessen Pikrat weist einen Schmelzpunkt von 98° auf. Es wird vermutlich das Pikrat von Inden oder eines Homologen vorliegen.

Untersuchung der Fraktionen 190 bis 230°

Aus diesen Fraktionen wurden in der vorgenannten Weise die Pikrate von den nicht Pikrat bildenden Kohlenwasserstoffen getrennt. Die Filtrate wurden auch diesmal solange mit Prikinsäure behandelt, bis keine nennenswerten Mengen Pikrate ausfielen, was unter dem Mikroskop leicht zu erkennen ist.

Die erhaltenen Pikrate, nachdem sie durch Auspressen auf porösen Tontellern von den anhaftenden Oeltropfen völlig befreit waren, wurden miteinander vereinigt und mit Ammoniak auf dem Wasserbade zersetzt. Die abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe wurden, wie zuvor schon angegeben, mit Wasserdampf überdestilliert und das auf diese Weise gewonnene, zum Teil erstarrende Destillat mit Aether aufgenommen. Nach Verdampfen des Aethers wurde das zurückgebliebene Oel für sich aus einem kleinen Fraktionierkolben destilliert. Ein Teil ging bis 220° über, ein anderer bis 245°, dann trat Zersetzung ein. Durch Ausfrierenlassen wurde der feste Teil vom flüssigen getrennt und beide für sich untersucht. Der feste Teil, in Alkohol gelöst, liess beim Verdunsten des Lösungsmittels glänzende weisse Blättchen ausfallen, vom Schmelzpunkt 80°—81°. Der Schmelzpunkt des reinen Naphtalins ist 80°; somit ist die Anwesenheit von Naphtalin nachgewiesen.

Als Identitätsreaktion wurde nochmals in alkoholischer Lösung das Pikrat hergestellt und dessen

Schmelzpunkt nach einmaliger Umkrystallisation aus Alkohol bestimmt:

Schmelzpunkt des Pikrates	147,5°
Schmelzpunkt des Naphtalinpikrates	149°

Der flüssige bis 245° siedende Teil wurde ebenfalls mit Pikrinsäure in bekannter Weise behandelt, da die Elemantaranalysen der fraktionierten Destillate, die eventuell ausgeführt werden könnten, doch keine sicheren Aufschlüsse geben können, und zwar aus folgendem Grund: In diesen Fraktionen liegen ohne Zweifel Homologe des Naphtalins vor und die theoretisch berechneten Werte von Kohlenstoff und Wasserstoff für Mono-, Di-, Tri- und Tetramethylnaphtalin zeigen verhältnismässig kleine Unterschiede,

Berechnet für:	Kohlenstoff.	Wasserstoff.
Monomethylnaphtalin	92,89 pCt.	7,11 pCt.
Dimethylnaphtalin	92,25 „	7,77 „
Trimethylnaphtalin	91,71 „	8,29 „
Tetramethylnaphtalin	90,51 „	9,49 „

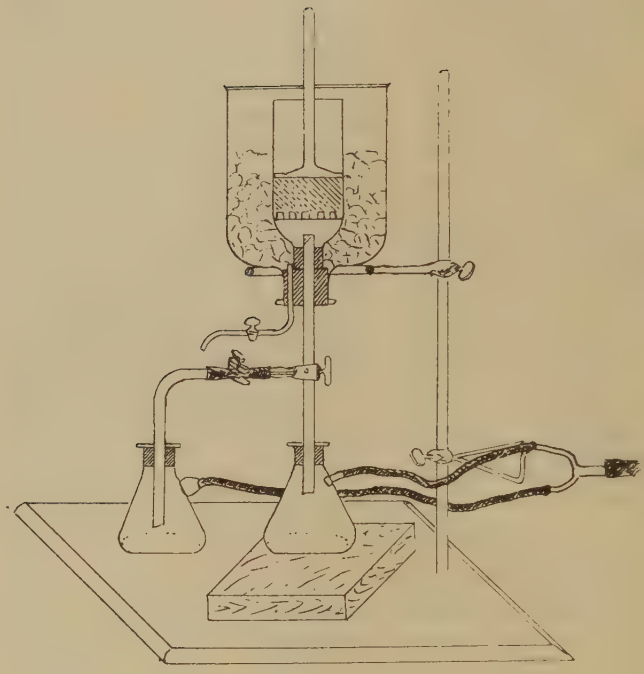
sodass, wenn keine einheitlichen Körper in den einzelnen Fraktionen vorliegen, die Analysen ganz illusorisch erscheinen. — Nach dreimaliger Umkrystallisation aus Alkohol erhielt ich ein Pikrat mit dem konstanten Schmelzpunkt 114,5°.

Dadurch ist die Anwesenheit eines Methylnaphtalins nachgewiesen.

Schmelzpunkt von β-Monomethylnaphtalinpikrat ist 115°.

Es sei an dieser Stelle eine Vorrichtung (Fig. 3 S. 40) wiedergegeben, welche zum Ausfrieren von Naphtalin verwendet wird.

Fig. 3.



(Oelgasteer und Braunkohlenteer von Prof. Dr. Schultz und Dr. Würth, S. 53.)

Es wird Clorcalciumlösung soweit in die Höhe gedrückt, dass der ganze Raum unter dem Filter davon gefüllt wird. Dann wird das Oel eingefüllt und durch eine Kälte-Mischung zum Ausfrieren gebracht. Hierauf wird die Luftpumpe in Tätigkeit gesetzt und durch Drehen des Dreiweghahnes lässt man die Chloralcalciumlösung abfliessen.

Im Moment, wo das Oel kommt, wird der Hahn so gestellt, dass nur Oel ausfliessen kann.

Untersuchung der Fraktionen 230 bis 250 Grad.

Aus diesen Fraktionen wurden in derselben Weise wie aus den vorigen die aromatischen Kohlenwasserstoffe isoliert.

Durch eine fraktionierte Destillation des mit Wasserdampf übergegangenen Produktes konnte ich durch eine analoge Operation, welche bei den Fraktionen 190—230 angewandt wurde, Naphtalin in kleineren Mengen abscheiden und nachweisen.

Aus den höher siedenden Oelfraktionen wurden von neuem Pikrate hergestellt, welche einigemal aus Alkohol umkrystallisiert wurden und Schmelzpunkte von 110°—122° zeigten. Ein Pikrat mit konstantem Schmelzpunkt konnte nicht erhalten werden. Die Schmelzpunkte dieser Pikrate, wie auch die Siedepunkte der Destillate, lassen jedoch auf die Anwesenheit von Naphtalin-Homologen schliessen.

Die Anwesenheit kleiner Naphtalin-Mengen und grösserer Mengen Naphtalin-Homologen ist damit auch in dieser Fraktion nachgewiesen.

Von der Untersuchung der Fraktion 250°—260° wurde deswegen Abstand genommen, da kein charakteristischer, aromatischer Kohlenwasserstoff in dieser Fraktion zu vermuten ist, obwohl auch aus dieser Fraktion Pikrate hergestellt wurden; die weitere Untersuchung derselben wurde aber unterlassen.

Untersuchung der Fraktionen 260 bis 270 Grad.

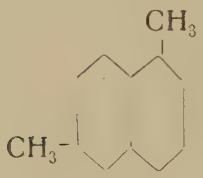
Es wurden in bekannter Weise die Pikrate dieser Fraktionen hergestellt und nach deren Auspressen auf

porösen Tontellern aus Alkohol einige Mal umkrystallisiert.

Eines der gereinigten Pikrate hat einen Schmelzpunkt von 120° (Beginn des Schmelzens) bis 123°.

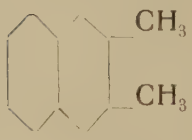
Die Pikrate, welche diesem Schmelzpunkt entsprechen, sind:

I. das Pikrat von Trimethylnaphtalin



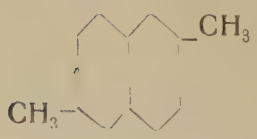
Schmelzpunkt 122°

II. das Pikrat von Dimethylnaphtalin



Schmelzpunkt 118°

„ 141°



„ 142° oder

III. Ein Gemisch von I und II.

Es wurde auch eine Pikrinsäurebestimmung ausgeführt, woraus man schliessen kann, dass wahrscheinlich das Gemisch eines Pikrates von Dimethyl- und Trimethylnaphtalin vorliegt.

Gewicht des angewandten Pikrates	1,2350 g
Gewicht des Pikrates	0,7678 „
Berechnet für Dimethylnaphtalin	0,7893 „
Berechnet für Naphtalin	0,7616 „
Berechnet für ein Gemisch von Dimethyl- und Trimethylnaphtalin	0,7754 „

Untersuchung der Fraktionen 270 bis 280 Grad.

Aus den Fraktionen, die zwischen 270° und 280° übergehen, wurde ein Pikrat ausgeschieden, das nach mehrmaliger Umkrystallisation aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 120° aufwies.

Schmelzpunkt von Trimethylnaphtalinpikrat ist 119°.

Nach dem Siedepunkt der Fraktion und Schmelzpunkt des Pikrates können wir mit grösster Wahrscheinlichkeit sagen, dass in dieser Fraktion 270° bis 280° hauptsächlich Trimethylnaphtalin als aromatischer Kohlenwasserstoff vorhanden ist.

Die höher als 280° siedenden Fraktionen konnte ich nicht näher untersuchen, da sie nicht in genügender Menge vorhanden waren, um daraus einzelne Körper isolieren zu können. —

Nun wurde dieselbe Operation des Durchleitens durch glühende Röhren mit den Petroleumfraktionen, die zwischen 230° und 300° sieden, vorgenommen.

Den Versuch habe ich insofern diesmal geändert, dass ich das Rohr mit Koksstücken füllte.

Die pyrogenen Reaktionen gingen regelmässig

vor sich, eine Koksausscheidung, die störend gewirkt hätte, war nicht zu bemerken, die Temperatur des Ofens wurde möglichst hoch gehalten. — Der erhaltene Teer wurde in derselben Weise wie die ersten zwei Teere durch fraktionierte Destillation verarbeitet und nach genau demselben Schema untersucht.

Es hatte nun kein Interesse, die einzelnen Kohlenwasserstoffe auch aus diesen Teerfraktionen zu isolieren.

Ich habe mich deshalb beschränkt, die charakteristischen davon nachzuweisen, um behaupten zu können, dass die Zersetzung auch dieser Petroleumfraktionen 230°—300° eine tiefgreifende und intensive war. Es muss aber erwähnt werden, dass alle diese Teerfraktionen, nicht nur die näher untersuchten, Pikrat liefernde Kohlenwasserstoffe enthalten.

In den niedrig siedenden Fraktionen konnte ich wieder nur sehr kleine Mengen Benzol durch die Chlorkalkanilinreaktion entdecken. Die Reaktion wird so ausgeführt, dass man 1 ccm des Destillates, das man auf Benzol prüfen will, mit vier Tropfen concentrierter Schwefelsäure und 6 Tropfen Salpetersäure versetzt und gelinde erwärmt — das gebildete Nitrobenzol wird mit etwas Zinn zu Anilin reduziert, das mit Chlorkalk eine schöne, violette Färbung gibt.

Untersuchung der Fraktionen 190 bis 230 Grad.

Das von Naphtalin durch Ausfrieren befreite Oel wurde in Pikrat übergeführt und nachher auf dem Wasserbade mit Ammoniak zersetzt.

Die abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe wurden dann mit Wasserdampf überdestilliert. Ein Teil des

Destillates erstarrte schon im Kühlrohr, ein zweiter in der Vorlage und ein anderer ging bis 240° über. Der im Kühlrohr erstarrte Kohlenwasserstoff erwies sich als Naphtalin.

Das Oel liess mit alkoholischer Pikrinsäurelösung ein hellgelbes Pikrat ausfallen.

Wir haben, wie wir sehen, dieselben Verhältnisse vor uns, wie bei der Untersuchung des Teeres aus den Petroleumfraktionen, die zwischen 160° und 230° sieden. Eine weitere Untersuchung ist dadurch überflüssig. Wir können behaupten, dass auch die Petroleumfraktionen 230°—300° beim Leiten durch glühende, diesmal mit Koks gefüllte Röhren, Naphtalin und Naphtalinhomologen liefern.

Untersuchung der Fraktion 300 bis 310 Grad.

Aus der Fraktion 300°—310° konnte ein Pikrat hergestellt werden mit dem Schmelzpunkt 79° (aus Aether umkrystallisiert). Schmelzpunkt von Fluoren-Pikrat ist 81°. Es liegt nach dem Siedepunkt der Fraktion und Schmelzpunkt des Pikrates wahrscheinlich ein Gemisch von Fluoren-Pikrat mit dem Pikrat eines homologen Kohlenwasserstoffes vor, der bei dieser kleinen Pikratmenge durch fraktionierte Umkrystallisation nicht isoliert werden konnte.

Untersuchung der über 300 Grad siedenden Fraktionen.

Da diese Fraktionen in grösserer Menge vorlagen, so konnte damit eine genauere Untersuchung vorgenommen werden.

Zu diesem Zweck wurde das Oel, das unter gewöhnlichem Druck über 300° siedet, unter vermindertem Druck mit Hilfe des im nächsten Kapitel (S. 65) beschriebenen Apparates von 10° zu 10° destilliert.

Jede dieser Fraktionen wurde in benzolischer Lösung mit ihrer doppelten Gewichtsmenge Pikrinsäure auf dem Wasserbade behandelt. Nach Verdunsten des Lösungsmittels schieden sich aus jeder der Lösungen schöne dunkelorange bis dunkelrote Nadeln aus.

Die Schmelzpunkte der aus Benzol umkrystallisierten Pikrate sind

Fraktion	170°—180° (12 mm Druck)	Schm. P. 124,5°
	180°—190°	121°
	190°—200°	110°—116°
	200°—220°	120°

Da diese Schmelzpunktbestimmungen keine brauchbaren Zahlen lieferten und auf Pikratgemische hinwiesen, so wurden alle diese Pikrate miteinander vereinigt und mit gasförmigem Ammoniak in benzolischer Lösung zersetzt, da Phenantren und Anthracen in Alkohol schwer löslich sind.

Das Ammoniumpikrat wurde durch mehrmaliges Waschen mit heissem Wasser völlig entfernt — die benzolische Lösung gab nach Abdestillieren des Benzols zum Teil fest werdende Kohlenwasserstoffe, welche der Rektifikation unterworfen wurden.

Aus der Fraktion 175°—180° (12 mm) wurde nun ein Pikrat mit dem Schmelzpunkt 132°—134° erhalten. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte das Pikrat einen Schmelzpunkt von 144°. Der Schmelzpunkt von Phenantrenpikrat ist 145° (corr). Siedepunkt des Phenantrens unter 12 mm Druck ist 178,2—178,8 (nach Anschütz). Die Anwesenheit von Phenantren ist dadurch nachgewiesen.

Die aus den höher siedenden Fraktionen hergestellten Pikrate zeigten auch diesmal niedrigere Schmelzpunkte wie diejenigen, welche dem Phenan-

tren oder Anthracen entsprechen. Dieselben aus Alkohol umkrystallisierten Pikrate zeigten bedeutend höhere Schmelzpunkte. Aus dieser Tatsache können wir schliessen, dass die Kohlenwasserstoffe, welche diesen Pikraten zu Grunde liegen, Gemische von Phenantren und Anthracen in wechselnder Menge sind. Wollte man eine Trennung dieser Kohlenwasserstoffe, welche sich in Pikratform befinden, vornehmen, so könnte man folgendermassen verfahren:

Die, wie oben angegeben, aus dem Pikratgemische ausgeschiedenen Kohlenwasserstoffe werden mit Alkohol behandelt. Das Phenantren geht dabei in Lösung. Es wird vom Ungelösten filtriert und das Filtrat mit einer äquivalenten Menge Salpetersäure gekocht und dann erkalten lassen. Dabei scheiden sich zunächst Antrachinon, Anthracen und Dinitroanthracen aus. Nach Abfiltrieren derselben scheidet sich zuletzt das Phenantren ab (Schmidt J. p. [2] 9,256). Ein Teil des so erhaltenen Phenantrens kann mit Pikrinsäure wieder in Pikrat übergeführt und durch den Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisierten Pikrates (144°—145°) identifiziert werden.

Ein anderer Teil kann mit Chromsäure und Eisessig versetzt, kurze Zeit erwärmt und dann in Wasser gegossen werden. Das ausgeschiedene Phenantrenchinon wird nach dem Auswaschen mit einer verdünnten Sodalösung in Natriumbisulfit gelöst.

Beim Versetzen der Lösung mit Salzsäure fällt Phenantrenchinon wieder aus.

Durch diese zwei Identitätsreaktionen kann das Phenantren neben Anthracen leicht nachgewiesen und durch die obige Reaktion leicht getrennt werden.

Untersuchung der Fraktion 200 bis 220 Grad (12 mm).

Der aus dem Pikrat abgeschiedene Kohlenwasserstoff wurde durch Absaugen und Abpressen von öligen Anteilen befreit. Mit Pikrinsäure in benzolischer Lösung wurde das Pikrat in roten Nadeln erhalten. Die Pikrinsäurebestimmung ergab:

Angew. Pikrat	1,5405
Gewicht des erhaltenen Ammoniumpikrates	0,943
Berechnet für Anthracen	0,9548

Durch Chromsäure und Eisessig wurde der Kohlenwasserstoff in Anthrachinon übergeführt.

Dadurch ist die Anwesenheit von Anthracen nachgewiesen.

Was die Teerdestillate, die bis 150° sieden, anbelangt, so ist schon an anderer Stelle davon Mitteilung gemacht worden. Während die Petroleumfraktionen, die zwischen 160° und 230° sieden, beim Durchleiten durch glühende Röhren terpenartige Verbindungen liefern, so konnten aus den Petroleumfraktionen, die zwischen 230° und 300° übergehen, keine solchen Verbindungen erhalten werden.

Es bestätigt dieses Ergebnis die Annahme, die wir bezüglich der Bildung dieser terpenartigen Verbindungen gemacht haben. Freilich müssen wir bei dieser Annahme von den kleinen Schwankungen, die im Laufe des Versuches vorkommen können, wie z. B. Geschwindigkeit der Reaktionen, kleine Temperaturänderungen, die allerdings bei Einhaltung gleicher Bedingungen zwischen sehr kleinen Grenzen variieren, absehen.

Wir sind damit zum Schluss dieses Kapitels gekommen.

Wir haben durch diese qualitative Untersuchung nachgewiesen, dass wir durch pyrogene Reaktionen die Brennpetroleum-Destillate in analoge Verbindungen, wie die, welche sich bei der trockenen Destillation der Steinkohlen (abgesehen von der Ausbeute) bilden, überführen können.

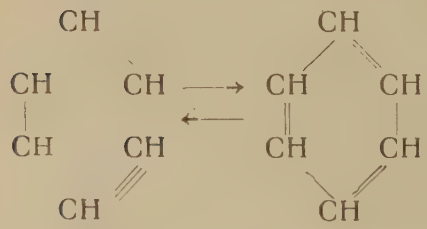
Wir haben gesehen, dass man bei der grossen Zersetzlichkeit der Petroleumdestillate, besonders der niedrig siedenden, die Vergasung am besten mit Petroleumdampf (in einer besonderen Blase erzeugt) durchführt und dass im letzten Falle die Anwendung von Kontaktsubstanzen (wie Koks, Holzkohle, platinierte Kohle, platinierter Asbest, Kupferspähne, Bimsstein etc.) durchaus notwendig ist, sonst fallen die Ausbeuten an aromatischem Teer sehr schlecht aus. Ferner lernten wir kennen, dass die Pikratmethode bei solchen und ähnlichen Untersuchungen mit Vorteil angewandt werden kann für die Trennung der aromatischen von den nicht aromatischen oder Petroleumkohlenwasserstoffen. Diese Methode, kombiniert mit der der fraktionierten Destillation (unter gewöhnlichem und vermindertem Druck führte uns zum Nachweis von Naphtalin und Homologen, Phenantren und Anthracen neben anderen Kohlenwasserstoffen (wie Mesitylen, Pseudocumol, Inden, Fluoren), welche wegen der kleinen Mengen, in denen sie sich vorfanden, nicht isoliert und sicher nachgewiesen werden konnten.

Endlich, dass die niedrig siedenden Petroleumdestillate (160°—230°) durch Einwirkung hoher Temperaturen terpenartige Verbindungen liefern, welche als Uebergangsprodukte von den Naphtenen zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen anzusehen

sind, und dass niedrig siedende aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol etc. praktisch nicht nachgewiesen werden konnten.

Wir glauben, dass diese Versuche sich im Grossen ganz anders und viel vorteilhafter gestalten würden. Es wird lediglich von der Art der Ausführung des Versuches, von den Bedingungen, unter welchen man operiert, von den verschiedenen Hilfsmitteln, derer man sich bedienen wird (wie z. B. Druckvorrichtungen, gut wirkende Kondensationsanlagen) abhängen, die Ausbeuten zu vergrössern und die gewünschten Körper zu bekommen.

Die Ursache z. B., dass wir fast keine niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe gefunden haben, d. h. diejenigen, die sich im Leichtöl bei der Destillation des Steinkohlenteers vorfinden, ist vielleicht dem Umstande zuzuschreiben, dass die Temperaturen, bei welchen diese pyrogenen Reaktionen stattgefunden haben, oberhalb der Zersetzungstemperatur der obengenannten Kohlenwasserstoffe liegen; z. B. ist der Prozess



bei 800° umkehrbar;

Ebenso zerfällt das Benzol bei höherer Temperatur

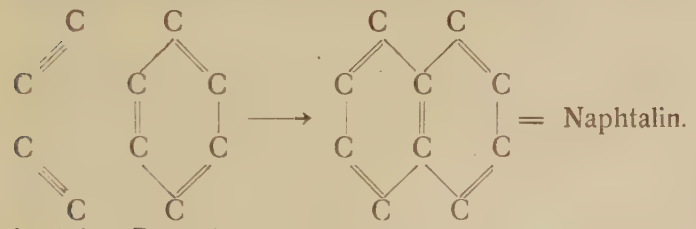
$$C_6H_6 + C_6H_6 = H_2 + \underbrace{C_6H_5 - C_6H_5}_{\text{Diphenyl}}$$

$$C_6H_5 - C_6H_5 + C_6H_6 = H_2 + \underbrace{C_6H_5 - C_6H_4 - C_6H_5}_{\text{Diphenylbenzol}}$$

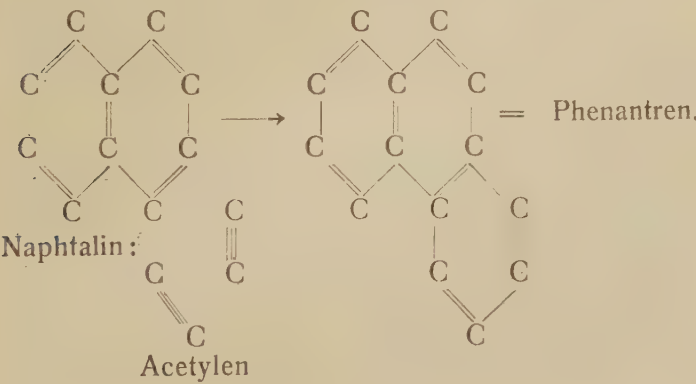
unter Bildung von Diphenyl, Diphenylbenzol etc.[1])

Es kann aber auch möglich sein, dass sich Benzol und Homologen doch gebildet haben, dass aber die Benzoldämpfe wegen unzureichender Kühlung und Expansion der entstandenen Gase bei gewöhnlichem Druck sich nicht kondensieren konnten. Diese Annahme scheint durch folgende Tatsache bestätigt zu sein (Leistung. der chem. Technolog. Bd. 43): „Aus dem durch das bei uns übliche Betriebsverfahren ge-

[1]) Oder dass das gebildete Benzol, bei unsern Versuchsbedingungen wieder in Reaktion getreten ist unter Bildung von Naphtalin, Phenantren, Anthracen nach folgenden Gleichungen:



Acetylen Benzol



Naphtalin: Acetylen

wonnenen Oelgas werden Kohlenwasserstoffe in tropfbar flüssiger Form abgeschieden, sobald es einem Druck von 12 Atmosphären unterworfen wird — und zwar liefern 100 cbm comprimiertes Gas durchschnittlich 6—8 Kg flüssige Kohlenwasserstoffe. Das Kondensat hat etwa folgende Zusammensetzung:

70 % Benzol,
15 % Toluol,
5% höhere aromatische Homologe,
10 % Homologe des Aethylens.

Aus diesen als Hydrocarbon bezeichneten Oelen kann man Benzol fabrikmässig herstellen und auch die anderen Bestandteile durch fraktionierte Destillation trennen.“ Jedenfalls liegt nun eine mechanisch-technische Aufgabe vor. Wenn diese gelöst sein wird, so wird das Petroleum nicht nur das Heizmaterial der Zukunft, wie Charles Darwin sagt, „Petroleum is fuel of the future“, sondern ein geschätztes Ausgangsmaterial für die Herstellung wertvoller Produkte sein.

Die Farbenindustrie, welche in den petroleumreichen Gegenden fast fehlt, wird dann eine bemerkenswerte Anregung für ihre Entstehung und Entwicklung finden.

Bevor wir zur Besprechung der Abfallaugen in den Petroleumraffinerien kommen, möchte ich auf die Apparate, welche zur Erzeugung von Oelgasteer in der Praxis dienen, hinweisen. Ein vielfach im Gebrauch befindlicher Apparat ist der von Schumann und Küchler fabrizierte. (Nähere Beschreibung derselben siehe Oelgasteer und Braunkohlenteeröl

von Prof. Schultz und Dr. Würth — Journal für Gasbeleuchtung 1905.

Ein anderer ist der von Jutschik im Jahre 1839 auf der Ausstellung für Beleuchtungsgegenstände und Gasindustrie in Petersburg ausgestellte Apparat zur Erzeugung von Oelgas und aromatischem Teer aus Erdölrückständen. (Nähere Beschreibung und Abbildung siehe Veith, Petroleum und seine Verarbeitung S. 437 und 438.) Andere Angaben — vgl. Lunge-Köhler, Steinkohlenteer, 4. Aufl. 1900 S. 124—135, Fabrikation der Mineralöle (1895) XII. Kap. S. 182 bis 348. Dammer, Hdbch. der chem. Technol. S. 283—285 Bd. IV.

Im Interesse der weiteren Forschung und Entwicklung dieses Gebietes möge eine Zusammenstellung der bisherigen Arbeiten über die Abfallprodukte in der Petroleumindustrie, speziell über ihre technische Verwertung, an dieser Stelle Aufnahme finden.

Im Jahre 1874 beschäftigten sich zum ersten Mal Hell und Medinger (Berichte 1874 S. 1216) mit der Untersuchung von Petrolsäuren aus einer Petroleumreinigungsanlage der grossen Petroleumraffinerie Wagenmann in Wien. Sie erhielten damals eine Säure, welche zwischen 236° und 240° siedete, und welcher sie die Formel $C_{11}H_{20}O_2$ zuschrieben. Bis 1877 haben dieselben Forscher Oxydationsversuche mit dieser Säure vorgenommen (Berichte 1877 S. 451) und erhielten als Oxydationsprodukte Essigsäure und Nonylsäure.

1883 hat Markownikow im russischen Petroleum solche Naphtasäuren aufgefunden und aus-

gesprochen, dieselben seien Derivate der Naphtene und zwar die Carbonsäuren derselben (Journ. der russ. phys. Gesell. 1883 S. 237 und 307). Er hat seine Arbeiten auch weiter verfolgt.

1888 hat H. de Groussilliers (D.R.P. Nr. 43900) ein Verfahren zur Verwertung der Abfallschwefelsäure angegeben. Dieses Verfahren besteht darin, der Abfallschwefelsäure soviel Natriumsulfat zuzusetzen, dass sich Natriumbisulfat bildet; der abgeschiedene Teer wird dann abgeschöpft.

Statt der Abfallschwefelsäure fertiges Natriumsulfat zuzusetzen, kann man auch Kochsalz oder Chlorkalium in der berechneten Menge für die Bildung von Natrium bezw. Kaliumbisulfat anwenden; die dabei entstehende Salzsäure kann in bekannter Weise gewonnen werden.

W. P. Thompson (Journ. Soc. Chem. Ind. 1888 S. 303) empfiehlt die Abfallschwefelsäure mit etwas mehr Eisenspähnen oder dgl., als dem Schwefelsäuregehalt entspricht, zusammenzukneten und die Masse sich selbst zu überlassen. Nach beendeter Reaktion (Bildung von Eisensulfat) wird die Masse mit heissem Wasser ausgelaugt. Das Sulfat geht dabei in Lösung, die nicht gelösten Eisenspähne fallen zu Boden, und die Teermasse, welche auf der Oberfläche schwimmt, wird abgeschöpft. Die Teermasse soll nach dem Eindicken die Eigenschaften eines guten Asphaltes besitzen und zugleich so elastisch und zähe wie Gummi sein. Nach längerem Erhitzen derselben bleibt eine in Naphta lösliche Masse zurück, welche beim Erkalten ebenso hart wie Ebonit wird. Wegen ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien und

als guter Nichtleiter der Elektrizität soll dieselbe ausgezeichnete Dienste leisten; im erweichten Zustande soll sich die Masse auch zum Ausfüllen von Formen verwenden lassen und mit 40 % Sägespähnen gemischt, mit wenig Kalk erhitzt und dann gepresst, ein ausgiebiges Brennmaterial liefern, ferner soll dieselbe nach dem Lösen in Naphta oder anderen leichten Kohlenwasserstoffen schwarze Lacke, welche an Metallen fest haften und wasserdicht sind, liefern.

1890 beschäftigte sich Aschan mit den im Erdöl von Baku vorkommenden Säuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalt (Berichte 1890 S. 867). Er isolierte eine Hexanaphtencarbonsäure und zwei andere Säuren von der Formel $C_8H_{14}O_2$ und $C_9H_{16}O_2$, welche übrigens auch von Markownikow und Konowalow isoliert wurden (vgl. auch Berichte 1891 S. 188, 1864, 2617 und 2710).

1891 schlagen A. Weith und C. Schestopol vor (Dingl. Journ. 1891, 279 S. 21), die Reinigungslaugen mit den Abfallsäuren zu neutralisieren, die Masse mit Kalk zu mischen und in Sodaöfen nach dem Leblanc-Verfahren auf Soda zu verarbeiten. Die Mineralölreste sollen dabei die Kohle ersetzen.

Auf diese Weise wird aber, wie M. Glasenapp mit Recht bemerkt, nur die Soda regeneriert, während die Schwefelsäure dabei ganz verloren geht, so dass dieses Verfahren mit Rücksicht auf sein Endziel nicht nur umständlich, sondern auch zu kostspielig ist. Er schlägt deshalb vor, die Laugen einzudampfen und dieselben nötigenfalls unter Zusatz von organischen Stoffen, wie z. B. Sägespähnen, zu calzinieren.

Man erhält auf diese Weise das Natrium als Carbonat, woraus man in bekannter Weise das Hydroxyd herstellen kann. Die Schmelzöfen und Auslaugevorrichtungen kommen dadurch ganz in Wegfall.

Die Gesamtmenge des in Baku aus den Rückständen im Jahre 1891 gewonnenen Aetznatrons betrug 120 000 Pd., während die Bakuer Fabriken 400 000 Pud jährlich verbrauchten.

1892 hat Zaloziecki (Monatshefte für Chem. 13 498—503) aus dem Säureteer des Petroleums von Borislaw und Umgebung eine Base in Form ihres Platosodoppelsalzes isoliert. Letzteres hatte die Formel: $(_{10}H_{15}—_{21}NCl)_2 PtCl_2$. Er isolierte ebenfalls hydrierte Pyridinabkömmlinge (vgl. auch Chem. Zeitung 1892 S. 905).

Zaloziecki bezweifelt ferner die Behauptung Aschans, wonach die Petrolsäuren hexahydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe sind. (Ueber die Konstitution der Erdölsäuren siehe näheres Berichte XXII, 869 und XXIV 1808, 2618, 2714 ;ferner Chem. Zeitung 1892 S. 905 und 906.)

1894 untersuchte Zaloziecki eine Natronlauge, welche zur Reinigung eines galizischen Erdöls diente (Dingl. Journ. 290, 258—261). Er isolierte daraus Carbonsäuren, welche den von Markownikow, Oglobin und Aschan untersuchten Carbonsäuren nahe stehen. Ferner untersuchte er eine Ligroin-Abfallauge, woraus er auf die Anwesenheit von terpenartigen Kohlenwasserstoffen im Erdöl schloss (Berichte 1894, 2081).

1895 untersuchten Fuchs und Sciff (Chem.-Zeitung 1895, Sonderabdruck) die aus der Abfallauge einer

Raffinerie gewonnenen Petrolsäuren. Diese Säuren, die ein hellgelbes Oel darstellten, bestanden aus 66,78 % Nononaphtencarbonsäure und 33,22 % Octonaphtencarbonsäure. Da für eine technische Verwertung die Trennung der beiden Säuren nicht erforderlich war, wurde die Esterifizierung dieser Säuren, nachdem dieselben von beigemengten Kohlenwasserstoffen befreit wurden, vorgenommen. Folgendes Verfahren soll eine Ausbeute von 92 % der Theorie geben: 500 g Säure werden mit 800 g reinem absoluten Alkohol versetzt und in die Mischung 500 g conc. Schwefelsäure getropft. Nach dem Erkalten wird die oben schwimmende, bräunlich gefärbte Schicht im Scheidetrichter getrennt, mit einer verdünnten Sodalösung gewaschen, mit Aether aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und schliesslich der Aether abdestilliert. Der zurückbleibende Aether hatte einen sehr angenehmen, an das Aroma der Fruchtbonbons erinnernden Geruch (vgl. auch Z. angew. 1895, 225).

1897 finden wir folgende Angaben über die Verwertung der Petroleum-Abfallsäuren (Leistg. d. chem. Techn. 1897 S. 45). Die durch Wasser aus den Oel- und Säureabfällen abgeschiedenen organischen Stoffe werden eingekocht, wobei das Wasser verdampft und eine Masse, die bei gewöhnlicher Temperatur feste Konsistenz hat, erhalten. Diese Masse soll sich zur Erzeugung von Asphalt vorzüglich eignen und soll in vielen russischen Städten zur Strassenpflasterung und dergleichen Absatz gefunden haben. Nebenbei wird schwarze Säure erzeugt.

1898. Niketin und G. W. Clopin (Ber. 1900 S. 2837) haben aus dem Rohpetroleum und Rück-

ständen (Massut) eine organische Base isoliert, welche den speziellen Geruch der Pyridinbasen hatte.

Gleichzeitig machte auch J. Schestakoff der russ. Ges. Mitteilung über die Stickstoffverbindungen der Kaukasischen Naphta.

Die Abfallsäuren wurden mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht und das abgeschiedene Oel entweder mit Wasserdampf überdestilliert oder mit Aether aufgenommen. Die erhaltene Substanz stellte nach Abdampfen des Aethers eine alkalische Flüssigkeit dar, welche den charakteristischen Geruch der Pyridinbasen hatte und Niederschläge mit Pikrinsäure, Quecksilberchlorid, Goldchlorid, Oxalsäure gab.

Es wurde erhalten und untersucht das Salz $C_n H_{2n-x} N [HCN]_4 F_e [CN]_2$.

Technisch haben diese Basen keine Verwendung gefunden, da sie in sehr geringen Mengen im Petroleum vorkommen.

H. W. Heinrici (Z. angew. 1898, 525) empfiehlt die Abfallsäure unter Zuschlag von $^1/_3$ ihres Gewichtes Grudekoks gelinde zu erhitzen. Hiebei findet eine vollkommene Zersetzung der Schwefelsäure unter Entwicklung von SO_2 (Schwefeldioxyd) und CO_2 (Kohlensäure) statt. Nachdem das Wasser abgeschieden ist, wird das Gasgemisch durch einen Wäscher, welcher schweres Paraffinöl enthält, geleitet, um ihm sämtliches beigemengtes „Empyreuma“ zu entziehen. Die Gase werden behufs Reduktion des Schwefeldioxyds zu Schwefel durch ein seiner Länge nach mit groben Stücken Grudekoks angefülltes Porzellanrohr geleitet. Von grosser Wichtigkeit soll dabei die Regulierung der Temperatur des

Rohrinhaltes sein; ist dieselbe richtig geleitet, so geht die Zersetzung fast quantitativ vor sich; bei niedrigerer Temperatur gehen erhebliche Mengen Schwefeldioxyd unzersetzt durch, bei zu hoher Temperatur sind eben die Bedingungen zur Bildung von Schwefelkohlenstoff gegeben. Der sich bildende Schwefeldampf wird in einer geräumigen, gut gekühlten Vorlage, welche sich unmittelbar an das Porzellanrohr anschliesst, verdichtet.

Die entweichende Kohlensäure kann mit Vorteil zur Zersetzung von Kreosot-Natron dienen. Zu diesem Zweck zersetzt man die mit Wasser verdünnten Abfallaugen mit Kohlensäure, indem man diese so lange einleitet, bis sich weissliche, bald zu Boden sinkende Flocken, welche aus Aluminiumhydroxyd (entstanden aus Natriumaluminat, welches sich im technischen Aetznatron findet und Kohlensäure) bestehen, abscheiden. Man trennt dann die wässerige, braungefärbte Natriumcarbonatlösung von den obenauf schwimmenden Petrolsäuren, filtriert das Aluminiumhydroxyd ab und verarbeitet sie auf Natriumcarbonat (Soda).

1899 gibt Wedge (J. Chemical, 1899 S. 345) an, die 45% Oel enthaltende Säure durch Behandeln mit Wasser auf 36° B und einen Oelgehalt von 1,2% zu bringen. Die 36grädige Schwefelsäure wird dann in Bleipfannen concentriert.

Nach Versuchen von Charitschkoff (Trudy, rusk. 1899, S. 579) sollen sich die Petrolsäuren und manche ihrer Salze durch besonders starke antiseptische Eigenschaften auszeichnen. 1% freie Säuren oder deren Salze sollen genügend sein, um die Entwick-

lung aller Art der niedrigsten Organismen zu verhindern. (Z. angew. 1899, 739). Er empfiehlt deshalb die freien Petrolsäuren und die Salze der schweren Metalle, darunter auch das Kupfer-, Eisen-, Aluminium- und Zinksalz, welche sich leicht in Benzin lösen, in Form von Benzinlösungen oder auch in Form von sauren Salzen als antiseptische Mittel speziell zur Holzkonservierung anzuwenden.

Wir ersehen aus dieser geschichtlichen Schilderung, dass zwar auch dieses Gebiet nicht unerforscht geblieben ist, dass aber noch nicht übereinstimmende und zufriedenstellende Resultate vorliegen.

Technische Untersuchung einer rumänischen Petroleumreinigungslauge.

100 kg Abfallaugen, welche im rohen Zustande eine dickflüssige, mit Klumpen durchsetzte, gelbbraune Masse darstellten, wurden mit 10 kg roher Schwefelsäure behandelt. (Der Preis von 10 kg Schwefelsäure beträgt für die betreffende Fabrik etwa 1,20 Mk.)

Dabei schied sich auf der Oberfläche ein klares, braunes Oel (etwa 16 Liter) aus.

Mit Wasser ausgewaschen, ging ein Teil desselben in das Waschwasser über, der in Wasser unlösliche Teil wurde mit Wasserdampf mehrere Stunden behandelt, um erstens die Sulfosäure zu zerstören, zweitens um die mit Wasserdampf flüchtigen Bestandteile zu entfernen. — Es gingen dabei etwa 2½ Liter Oel mit Wasserdampf über. Was übrig bleibt, ist ein braunes Oel von spez. Gewicht 0,952 bei 15° C (Normal-Tem-

peratur, die Dichte des Wassers bei 15° C = 1.000 gesetzt). Die mit Wasserdampf flüchtigen Bestandteile stellen eine petroleumartige Flüssigkeit von benzinartigem Geruch dar, deren spez. Gewicht 0,808 bei 15° C beträgt, während das Destillat, das aus demselben Petroleum mit Wasserdampf übergeht, ein spez. Gew. von 0,7816 besitzt, woraus auf die Anwesenheit von aromatischen Verbindungen in grösserer Menge, welche bekanntlich die spez. Gewichte der Oele erhöhen, zu schliessen ist; eine Tatsache, von der wir uns später noch überzeugen werden.

Diese mit Wasserdampf übergehende Flüssigkeit wurde nach Entfernung der Säuren und basischen Bestandteile durch eine 10 % Natronlösung und eine ebenso starke Schwefelsäurelösung unter gewöhnlichem Druck zweimal fraktioniert destilliert und die spez. Gewichte jeder Fraktion bestimmt. Die Destillation wurde in einem gewöhnlichen Destillationsapparat, mit einem langen L i e b i g'schen Kühler versehen, unter Anwendung einer von mir besonders konstruierten Kolonne vorgenommen. Die Resultate sind:

Fraktionen	Vol. pCt.	spez. Gewichte
Bis 135 Grad	3,61 „	0,7798 red. 15 Grad C.
135—144 „	4,16 „	0,7902 „
144—150 „	4,87 „	0,7971 „
150—160 „	23,74 „	0,7986 „
160—167 „	20,6 „	0,8036 „
167—175 „	2,43 „	0,8070 „
175—180 „	12,96 „	0,8110 „
180—187 „	6,13 „	0,8169 „
187—195 „	6,28 „	0,8204 „

Fraktionen	Vol. pCt.	spez. Gewichte
195—200 Grad	4,02 „	0,8268 red. 15 Grad C.
200—207 „	5,12 „	0,8323 „
207—215 „	5,24 „	0,8402 „
215—225 „	4,16 „	0,8546 „
225—235 „	4,20 „	0,8615 „
235—250 „	2,56 „	0,8735 „

Um einen ungefähren Begriff von der chemischen Natur dieser Destillate zu erhalten, haben wir die einzelnen Fraktionen mit Nitriersäure behandelt.

Es wurden angegriffen von der

Fraktion	—
Bis 135 Grad	48,9 pCt.
135—144 „	39,62 „
144—150 „	37,09 „
150—160 „	26,85 „
160—167 „	33,33 „
167—175 „	38,70 „
175—180 „	24,84 „
180—187 „	37,18 „
187—195 „	37,50 „
195—200 „	36,60 „
200—207 „	29,2 „
207—215 „	34,24 „
215—225 „	41,93 „
225—235 „	34,09 „
235—250 „	43,22 „

also im Mittel 36,16%. Gewöhnliches Petroleum (rumänischer Herkunft), derselben Operation unterworfen, gibt im Mittel 19% Nitroprodukte.

Diese Nitroprodukte haben eine orangerote bis dunkelrote Farbe; die der hoch siedenden Fraktionen sind fest, halbfest und krystallisieren zum Teil. Die Dickflüssigkeit nimmt aber mit dem fallenden Siedepunkt immer mehr ab, so dass die Nitroprodukte der niedrig siedenden Fraktionen flüssig sind.

Der Geruch derselben ist ein aromatisch angenehmer.

Sie lösen sich in Alkohol, Benzol, Toluol, Xylol und anderen organischen Lösungsmitteln auf und scheiden sich nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wieder in der ursprünglichen Form ab.

Löst man die Nitroprodukte in irgendeinem Lösungsmittel auf und streicht sodann diese Lösung auf eine Platte, so hinterbleibt nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ein gegen äussere, atmosphärische Einflüsse beständiger Lack. Solche Nitroprodukte, deren Natur bis jetzt noch nicht bekannt ist, wurden auch aus dem Petroleum selbst von Dr. Edeleanu, der sich zur Zeit besonders mit der technischen Anwendung von Petroleumderivaten beschäftigt, hergestellt.

Untersuchung desjenigen Teiles der Abfallauge, welcher mit Wasserdampf nicht flüchtig ist.

Um einen rohen Versuch zu machen, nimmt man eine Probe des im Kessel zurückbleibenden Oeles und erhitzt sie mit Natronlauge einige Male bis zum Sieden. Es bildet sich hiebei eine Seife, welche man durch Aussalzen mit Kochsalz abscheidet; man lässt das Reaktionsprodukt einige Zeit stehen, giesst vom

Wasser ab und erhitzt die abgeschiedene Seife so lange, bis eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten fest wird.

Man bekommt so eine richtige Seife, die unter Schäumen in Wasser löslich ist.

Die Vermutung, dass wir reine Säuren vor uns haben, wird durch diesen Versuch einigermassen bestätigt. Dieser rohe Versuch kann auch von technischer Wichtigkeit werden, wenn man aus den Abfallaugen der Petroleumindustrie, wie oben verfahren, die Säuren abscheidet und sie für die Fabrikation gewöhnlicher Seifen verwendet. Man kann, wenn man rationell arbeitet, aus 100 kg Abfallaugen, deren Preis ca. 20—25 Pfg. betragen kann, und 10 kg Schwefelsäure, deren Preis 1,20 Mark beträgt, 10 kg reiner Säure, nach dem Auswaschen derselben mit Wasser erhalten. Somit würden 10 kg solcher Säuren etwa 1,20 Mk. kosten, vielleicht noch weniger, wenn man die nötige Schwefelsäuremenge durch Vorversuche genau ermitteln würde.

Unter diesen Umständen liegt in den Abfallaugen ein billiges Ausgangsmaterial für die Seifenfabrikation vor.

Für die weitere Verarbeitung dieser Säuren wurde das ganze Material verseift und aus der so gewonnenen Seife die Säuren mit verd. Schwefelsäure abgeschieden.

In der alkalischen Lösung wurden durch verdünnte Schwefelsäure Reste von phenolartigen Verbindungen abgeschieden; der grösste Teil derselben ist in den früheren alkalischen Lösungen enthalten.

Die abgeschiedenen Säuren, welche nach dem Behandeln mit Wasserdampf und Auswaschen mit heissem Wasser bezw. Abstumpfen der Säuren mit 5% Sodalösung, bis zum Verschwinden der sauren Reaktion und Trocknen derselben mit entwässertem Glaubersalz erhalten wurden, wurden unter Anwendung von vermindertem Druck (10—12 mm) fraktioniert, um eine eventuelle Zersetzung derselben zu vermeiden.

Wir bedienten uns hiezu des in Fig. 4 abgebildeten Apparates.

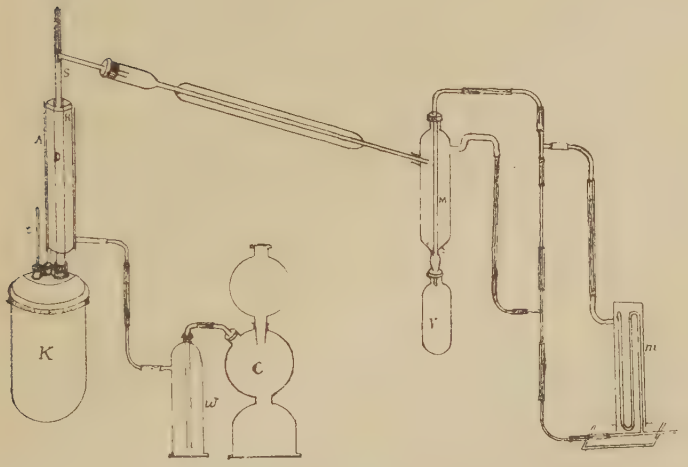


Fig. 4

C ist ein Kohlensäure-Entwicklungsapparat. Das Einleiten der Kohlensäure während der Destillation hat den doppelten Zweck: einmal die lästigen Siedeverzüge zu vermeiden und zweitens die Oele vor Oxy-

dation durch eine, obwohl verminderte, Luftatmosphäre zu schützen.

w ist eine gewöhnliche Waschflasche mit concentrierter Schwefelsäure gefüllt, und dient die Kohlensäure zu trocknen.

t ist ein gewöhnliches Thermometer mit Stickstoffüllung und dient dazu, die Temperatur der Oele im Kessel zu ermitteln.

K ist ein Kupferkessel, welcher ungefähr 800 ccm Oel fasst, und welcher aus einem Unterteil und einem Helm besteht, durch einen Flanschring miteinander verbunden. Zwischen den Flanschen befindet sich ein Asbestring, durch welchen eine vollkommene Dichtung der Kesselteile hervorgerufen wird.

D ist ein Destillationsaufsatz nach dem Prinzip der Joung- und Thomas-Anordnung konstruiert. (Chem. News. 1895. Nr. 1846 Bd. 71 S. 177.)

H ist ein Hohlzylinder, mit dem Aufsatzrohr durch zwei Korke verbunden.

Den Hohlzylinder habe ich mit Asbestfasern gefüllt und glaube damit eine genügende Isolation erreicht zu haben.

Durch Evakuieren dieses Hohlmantels erzielt man praktisch keine bessere Isolation, ausserdem wird die Apparatur komplizierter.

A ist ein Asbestbelag, welcher die Kolonne gegen Wärmeverluste nach aussen schützt.

S ist ein Glasrohr mit Ableitungsstück, welches ein verküzrtes Anschütz-Thermometer aufnimmt.

L ist ein Liebig'scher Kühler.

M und V ist die Meyer'sche Vorlage mit Schliff, wodurch ein continuierliches Arbeiten im Vakuum möglich ist.

m ist ein Manometer.

Die weitere Anordnung dieses Apparates ist aus der Figur ohne weiteres verständlich. (Genauere Angaben über die Einrichtung dieser Vorrichtung und Handhaben derselben siehe Kunst, Untersuchung eines Petroleumgasteers, Inaug.-Dissert. S. 6—14.)

Die destillierten Fraktionen sind gelblich, fast farblos und werden mit steigendem Siedepunkt immer dickflüssiger, sie beginnen schon bei 120° (10 mm bis 12 mm) zu sieden, und die Siedepunkte steigen allmählich bis gegen 230°. Während der ganzen Destillation blieb der Druck konstant und eine Zersetzung der Oele schien nicht stattzufinden, da die Destillation sehr regelmässig ohne Entwicklung von Dämpfen vor sich ging.

Nach nochmaliger Rektifikation (Anwendung eines kurzhalsigen Jenaer Kolbens statt Kessels) zeigten die einzelnen Fraktionen, die ersteren nur zum Teil, folgende Eigenschaften: Sie lösen metallisches Natrium und Kalium auf unter Bildung der betreffenden Salze, welche amorphe, seifenartige Konsistenz haben. Ebenso liefern sie mit gepulvertem Calcium bezw. Bariumcarbonat etc. amorphe, feste Calcium- bezw. Bariumsalze.

Mit Alkoholen und Schwefelsäure bezw. gasför-

miger Salzsäure bilden sie Aether, welche zur Abscheidung der chemisch-reinen Säuren dienen können.

Mit Phosphorpentachlorid reagieren sie unter Bildung von Säurechloriden.

Bemerkenswert ist noch, dass diese Destillate Pikrinsäure mit orangeroter Farbe auflösen und Pikrate in beträchtlicher Menge liefern. Auf diese Reaktion sei besonders hingewiesen.

Bei der Analyse von drei Fraktionen ergaben sich folgende Werte:

Fraktion 160—165 Grad
Angewandte Substanz 0,4326 gr.
Kohlenstoff 0,3564 gr. = 83,68 pCt.
Wasserstoff 0,0419 gr. = 9,69 pCt. — 93,37 pCt.

Fraktion 165—170 Grad
Angewandte Substanz 0,3864 gr.
Kohlenstoff 0,2899 gr. = 75,04 pCt.
Wasserstoff 0,0532 gr. = 13,77 pCt. — 88,81 pCt.

Fraktion 170—175 Grad
Angewandte Substanz 0,4148 gr.
Kohlenstoff 0,3128 gr. = 75,43 pCt.
Wasserstoff 0,0503 gr. = 12,14 pCt. — 87,57 pCt

Fraktion 175—180 Grad
Angewandte Substanz 0,3655 gr.
Kohlenstoff 0,2713 gr. = 74,24 pCt.
Wasserstoff 0,0481 gr. 13,18 pCt. — 87,42 pCt.

Hell und Medinger erhielten bei der Untersuchung ihrer Säuren folgende Zahlen:

Kohlenstoff 70,81 pCt. 71,42 pCt.
Wasserstoff 10,9 „ 10,81 „
(Berichte 1874 S. 1216).

Es ist aus den qualitativen Reaktionen und Analysen dieser vier Fraktionen ersichtlich, dass wir mit Säuren, analog denen, welche im russischen Petroleum aufgefunden wurden, zu tun haben. Wegen Mangel an Material konnten diese Säuren nicht näher isoliert und charakterisiert werden. Eine solche Untersuchung fällt auch nicht in den Bereich unserer Arbeit. Wir wollten nur sehen, ob sich das rohe Produkt, aus einer rumänischen Abfallauge abgeschieden, ohne Zersetzung destillieren lässt und wir durch diese Operation ein wertvolleres Produkt bekommen, das sich für die Seifenherstellung vorteilhafter verwenden lässt, wie das rohe Produkt, und das ist der Fall.

Wenn wir eine höher siedende Fraktion herausgreifen und sie mit Natronlauge behandeln und weiter verfahren wie am Anfang dieses Kapitels angegeben wurde, so bekommen wir eine hellgelbe, feste Seife, die sich im Wasser unter Schäumen auflöst und deren minimaler Geruch sich durch Zusatz einiger Tropfen Nitrobenzol oder anderer Riechstoffe leicht entfernen lässt. Wenn diese Säuren, die sich, wie man aus dem Anfang unserer Betrachtungen ersehen kann, auf billige Weise gewinnen lassen, für die Seifenfabrikation im grossen, aus irgend welchen Gründen, die man im Laboratorium nicht voraussehen kann, nicht eignen, so werden sie sich als Füllmasse besonders für die Herstellung von medizinischen Seifen (wegen ihrer stark desinfizierenden Eigenschaften) sicher verwenden lassen.

Beobachtungen bei einer vergleichenden Untersuchung von rumänischem und amerikanischem Petroleum.

Im Anschluss an unsere technischen Untersuchungen über das rumänische Petroleum mögen noch einige Beobachtungen, die wir bei einer vergleichenden Untersuchung von amerikanischen und rumänischen Petroleumsorten verschiedener Marken gemacht haben, Aufnahme finden.

Auf Anlass von Herrn Prof. Schultz habe ich versucht, die Entflammungspunkte von verschiedenen Fraktionen aus fünf Petroleumsorten mit deren spezifischen Gewichten und Siedepunkten zu vergleichen, um zu sehen, was für Schlüsse sich aus dieser vergleichenden Untersuchung ziehen lassen.

Es wurden zu diesem Zwecke fünf Handelspetroleumsorten verwendet.

I. Ein rumänisches Petroleum (Campina).

II. Ein rumänischer Petroleum-Elektoral.

III. und IV. Zwei amerikanische Marken Water White.

V. Eine amerikanische Marke Standard White.

Diese Petroleumsorten wurden unter Einhalten gleicher Bedingungen von 10° zu 10° fraktioniert und von jeder Fraktion die spez. Gewichte und Entflammungspunkte bestimmt.

Die spezifischen Gewichte wurden mit gewöhnlichem Skalen-Aräometer, da es sich doch nur um Vergleichswerte handelt, die Entflammungspunkte mit dem geschlossenen Abel-Penskyschen Apparat bestimmt. Es ergab sich folgendes:

I. Rumänisches Petroleum-Campina.

Fraktion		pCt.	spez. Gewichte	Entflamm.-Pkte.		
100—110	Grad	4,0	0,7420	unter	10	Gr.
110—120	„	3,5	0,7425	„	10	„
120—130	„	4,0	0,7490	„	10	„
130—140	„	4,5	0,7580	„	10	„
140—150	„	6.0	0,7680	bei	13,5	„
150—160	„	7,0	0,7770	„	24	„
160—170	„	6,5	0,7830	„	31	„
170—180	„	6,5	0,7880	„	37	„
180—190	„	6,0	0,7940	über	40	„
190—200	„	6,0	0,8000	„	40	„
200—210	„	5,5	0,8050	„	40	„

II. Rumänisches Petroleum „Elektoral".

Fraktion		pCt.	spez. Gewichte	Entflamm.-Pkte.		
110—120	Grad	3,0	0,7460	unter	10	Gr.
120—130	„	3,5	0,7570	„	10	„
130—140	„	4,2	0,7680	„	10	„
140—150	„	4,5	0,7740	bei	14,5	,
150—160	„	6,5	0,7830	„	20	„
160—170	„	5,3	0,7890	„	28	„
170—180	„	4,5	0,7950	„	37,5	„
180—190	„	6	0,8000	über	40	„
190—200	„	6,3	0,805	„	40	„
200—210	„	5,8	0,8105	„	40	„

III. Amerikanisches Petroleum Water White I.

Fraktion		pCt.	spez. Gewichte	Entflamm.-Pkte.		
110—120	Grad	1,5	0,7410	unter	10	Gr.
120—130	„	2,5	0,7420	„	10	„
130—140	„	2,5	0,7445	„	10	„

Fraktion		pCt.	spez. Gewichte	Entflamm.-Pkte.		
140—150	„	3,5	0,7465	bei	11	Gr.
150—160	„	4,5	0,7530	„	21	„
160—170	„	4,5	0,7580	„	27,5	„
170—180	„	6,5	0,7630	„	36	„
180—190	„	7	0,770	über	40	„
190—200	„	6,5	0,775	„	40	„
200—210	„	6,5	0,780	„	40	„

IV. Amerikanisches Petroleum Water White II.

Fraktion		pCt.	spez. Gewichte	Entflamm.-Pkte.		
110—120	Grad	2	0,7405	unter	10	Gr.
120—130	„	2,4	0,7410	„	10	„
130—140	„	2,5	0,7450	„	10	„
140—150	„	3,2	0,7455	„	10	„
150—160	„	3,5	0,7525	„	10	„
160—170	„	4,5	0,7570	bei	18,5	„
170—180	„	4,5	0,7625	„	25,5	„
180—190	„	6,2	0,7650	„	33	„
190—200	„	5,5	0,774	„	39,5	„
200—210	„	6,5	0,789	über	40	„

V. Amerikanisches Petroleum Standard White.

Fraktion		pCt.	spez. Gewichte	Entflamm.-Pkte.		
110—120	Grad	9	0,725	unter	10	Gr.
120—130	„	2,5	0,734	„	10	„
130—140	„	3	0,740	„	10	„
140—150	„	3,5	0,746	bei	13	„
150—160	„	3	0,753	„	22	„
160—170	„	3,5	0,758	„	27	„
170—180	„	3,5	0,765	„	36	„
180—190	„	3,7	0,772	über	40	„
190—200	„	3,5	0,779	„	40	„
200—210	„	3,5	0,788	„	40	„

Zusammenstellung der Resultate.

Spezifische Gewichte. Entflammungs-Punkte.

Fraktionen in Graden	Rumänisches Petroleum		Amerikanisches Petroleum			Rumänisches Petroleum		Amerikanisches Petroleum		
	Campina	Elektoral	Water White I	Water White II	Stand. White	Campina	Elektoral	Water White I	Water White II	Standart White
100—110	0,7420	—	—	—	—	unter 10 Gr.	—	—	—	—
110—120	0,7425	0,7460	0,7405	0,7410	0,7260	unter 10 Gr.	unter 10 Gr.	unter 10 Gr.	unter 10 Gr.	unter 10 Gr.
120—130	0,7490	0,7570	0.7410	0,7420	0.7340	unter 10 Gr.	unter 10 Gr.	unter 10 Gr.	unter 10 Gr.	unter 10 Gr.
130—140	0,7580	0,7680	0,7425	0,7440	0,7400	unter 10 Gr.	unter 10 Gr.	unter 10 Gr.	unter 20 Gr.	unter 10 Gr.
140—150	0,7680	0,7740	0,7500	0,7465	0.7460	13,5 Gr.	14,5 Gr.	unter 10 Gr.	11 Gr.	13 Gr.
150—160	0,7770	0,7830	0,7525	0,7530	0,7530	24 Gr.	22.5 Gr.	unter 10 Gr.	21 Gr.	22 Gr.
160—170	0,7830	0,7890	0,7570	0,7580	0,7580	31 Gr.	28 Gr.	18,5 Gr.	27,5 Gr.	27,5 Gr.
170—180	0,7880	0,7950	0,7625	0,7630	0,7650	37 Gr.	37,5 Gr.	25,5 Gr.	36 Gr.	36 Gr.
180 190	0,7940	0,8000	0,7650	0,7700	0,7720	über 40 Gr.	über 40 Gr.	33,5 Gr.	über 40 Gr.	über 40 Gr.
190 200	0,806	0,8050	0,7740	0,7750	0,7790	über 40 Gr.	über 40 Gr.	39,5 Gr.	über 40 Gr.	über 40 Gr.
200—210	0,805	0,8105	0,7890	0,7800	0,7880	über 40 Gr.	über 40 Gr.	über 40 Gr.	über 40 Gr.	über 40 Gr.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich folgendes.

I. Dieselben Fraktionen (d. h. Fraktionen, die dieselben Siedepunktgrenzen aufweisen) der rumänischen Petroleumsorten haben bedeutend höhere spezifische Gewichte, wie die gleichen Fraktionen der amerikanischen Petroleumsorten.

II. Bei demselben spezifischen Gewicht, z. B. 0,7770 zeigen:

rumän. Petroleum einen Entflammungspunkt von 24°
amerik. Petroleum Water White einen Entflammungspunkt von über 40°
amerik. Standard einen Entflammungspunkt von über 40°

und bei einem spez. Gewicht von 0,7580 zeigen:

rumän. Petroleum einen Entflammungspunkt von unter 10°
amerik. Petroleum Water White einen Entflammungspunkt von unter 27,5°
amerik. Standard White einen Entflammungspunkt von unter 27,5°

Also: beim gleichen spez. Gewicht entflammen die rumänischen Petroleumsorten bei einer viel niedrigeren Temperatur wie die amerikanischen.

III. Bei demselben Entflammungspunkt, z. B. 36°, zeigen

rumän. Petroleum ein spez. Gewicht von 0,7880
amerik. Petroleum Water White ein spez. Gewicht von 0,7630,
amerik. Petroleum Standard White ein spez. Gewicht von 0,765,

d .h. bei demselben Entflammungspunkt sind die spez. Gewichte von rumänischen Petroleumarten viel grösser wie die entsprechenden spez. Gewichte der amerikanischen Sorten, die sich annähernd gleich verhalten.

IV. Bei demselben Siedepunkt zeigen die rumänischen Petroleumsorten sowohl höhere spez. Gewichte wie auch höhere Entflammungspunkte. So z. B. zeigt die Fraktion vom rumänischen Petroleum, welche bei 160° übergeht, ein spez. Gewicht von 0,7770 und einen Entflammungspunkt von 24°, während die gleiche Fraktion vom amerikanischen Petroleum ein spez. Gewicht von 0,7525 und einen Entflammungspunkt, der unter 10° liegt, zeigt, also ein sehr grosser Unterschied.

Bei einer Fraktion, welche bei 170° übergeht, zeigt das rumänische Petroleum ein spez. Gewicht von 0,7890 und einen Entflammungspunkt von 28°, während die entsprechende Fraktion vom amerikanischen Petroleum ein spez. Gewicht von 0,7570 und einen Entflammungspunkt von 18,5° zeigt und bei einer Fraktion von 180° zeigt das rumänische Petroleum ein spez. Gewicht von 0,795, das amerikanische ein spez. Gewicht von 0,7625; das rumänische Petroleum einen Entflammungspunkt von 37,5°, das amerikanische einen Entflammungspunkt von 25,5°.

Diese Unterschiede werden durch die verschiedenen Arten der Kohlenwasserstoffe, die sich in den betreffenden Petroleumfraktionen befinden, hervorgerufen; durch diese werden sowohl die Entflammungspunkte, wie auch die spez. Gewichte beeinflusst.

Um dies zu bestätigen, wurden einige Entflammungspunkte von Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe bestimmt und mit den Entflammungspunkten der entsprechenden aliphatischen Kohlenwasserstoffe verglichen. In folgender Tabelle sind noch die betreffenden spez. Gewichte angegeben:

	Siedepunkt	Entflammpkt.	spez. Gewicht
Benzol	80,4 Grad	unter 10 Grad	0,874 (b. 20 Grad)
Toluol	110 „	„	0,869 (b. 16 Grad)
m. Xylol	139 „	„	0,881 (b 0 Grad)
Cumol aus Steinkohlen	164—170 Grad	über 40 Grad	
Octonaphten	117,5—118,5 Gr.	unter 10 Grad	0,7814
Nonaphten	135 —136 „	Reines Benzin aus russ. Naphta	0,7812
Dekanaphten	160 —162 „		
Heptan	98,4 Grad	unter 10 Grad	0,7006 (b. 0 Gr.)
Octan	125,5 „	Reines Benzin	0,7188 (b. 0 Gr.)
Nonan	149,5 „	aus amerikan.	0,7330 (b 0 Gr.)
Decan	173 „	Petroleum	0,7456 (b. 0 Gr.)

Es ist aus dieser Zusammenstellung wohl ersichtlich, dass die höheren spezifischen Gewichte, welche die rumänischen Petroleumdestillate, wie auch die höheren Entflammungspunkte derselben bei demselben Siedepunkt im Vergleich zu den amerikanischen zeigen, auf die Anwesenheit von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Naphtenen zurückzuführen sind, welche sowohl die Entflammungspunkte wie auch die spezifischen Gewichte erhöhen.

Es wäre nun interessant, das Verhältnis, in welchem die aromatischen Kohlenwasserstoffe im

rumänischen und amerikanischen Petroleum vorhanden sind, zu ermitteln. Dies können wir dadurch erreichen, dass wir die einzelnen Fraktionen unter Beibehaltung gleicher Bedingungen mit einem Gemisch von conc. Salpeter-Schwefelsäure behandeln. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe gehen dabei in Nitroverbindungen über; nebenbei finden aber eine ganze Reihe Oxydationsreaktionen statt, so dass die Mengen der erhaltenen Nitroprodukte uns natürlich nicht die absoluten Werte für die Quantitäten der in den betreffenden Fraktionen enthaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffe angeben können, wohl aber, wenn wir unter sonst gleichen Umständen arbeiten, das Verhältnis, in welchem sich dieselben in den betreffenden Fraktionen befinden.

Für die Nitrierung wurden je 100 ccm jeder Fraktion genommen und mit 50 ccm einer Salpeter-Schwefelsäure-Mischung im Verhältnis von 1 : 4 unter fortwährendem Umrühren und Kühlung allmählich versetzt — diese Operation nimmt etwa drei Stunden in Anspruch.

Das Reaktionsprodukt wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und dann in kaltes Wasser gegossen, da diese Nitroprodukte in einer conc. Salpeter-Schwefelsäure-Lösung merklich löslich sind, dagegen durch Wasser quantitativ abgeschieden werden.

Es scheiden sich dabei drei Schichten ab: oben die unangegriffene Petroleumschicht, unten das Reaktionsprodukt und in der Mitte die verdünnte Nitriersäure.

Da die Reaktionsprodukte schmierige, ölige Konsistenz hatten und somit schwer zu messen oder zu

wägen waren, haben wir die Mengen der unangegriffen gebliebenen Teile ermittelt und daraus einen Schluss auf die angegriffenen gezogen.

Da wir immer von 100 ccm ausgegangen sind, so geben uns die ermittelten Werte direkt Volumprozente an.

Es wurden angegriffen:

Fraktion	Water White	Rumän Petrol.
150°—160°	9 %	19 %
160°—170°	10 %	19 %
170°—180°	10 %	20 %
180°—190°	9 %	18,5 %
190°—200°	9 %	16 %
200°—210°	9 %	19 %
210°—220°	10 %	20 %
220°—230°	9,5 %	19,5 %
230°—240°	10 %	20 %
240°—250°	10,5 %	20,5 %
250°—260°	10 %	20,5 %
260°—270°	11 %	19 %

Wie wir aus dieser Tabelle sehen, ist der vom rumänischen Petroleum angegriffene Teil doppelt so gross wie der vom amerikanischen entsprechende Teil.

Es ist somit ein experimenteller Beweis erbracht, dass die höheren Entflammungspunkte, sowie auch die höheren spezifischen Gewichte der rumänischen Petroleum-Fraktionen im Verhältnis zu den amerikanischen durch die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen, welche eine geschlossene Kette bilden, bedingt sind. In der Tat finden wir diese Verhältnisse auch bei den russischen und amerikanischen Petroleumarten, wie wir aus folgender Tabelle,

zusammengestellt, nach den Angaben von Veith (vgl. Veith, Erdöl und seine Verarbeitung, S. 243, 350 und 351) ersehen können.

Petrol.-Art	Fraktionen	Nr.	sp. Gew.	Entflamm·-Pkte.	
Kaukas.	Brennpetrol.	1	0,820	31	Grad
„	„	2	0,820	32	„
„	„	3	0,8205	34	„
„	„	4	0,820	36	„
„	150—200 Gr.	1	0,805	31	„
„	200—250 „	1	0,835	63	„
„	250—300 „	1	0,850	—	„
Amerikan.	Brennpetrol.	1	0,809	25,5	„
„	„	2	0,800	24,5	„
„	„	3	0,805	25,5	„
„	„	4	0,805	24,5	„
„	„	5	0,800	23,5	„
„	„	6	0,805	27,5	„
„	„	7	0,800	24	„
„	„	8	0,805	25,5	„
„	„	9	0,800	26,5	„
„	„	10	0,800	23	„
„	150—200 Gr.	1	0,795	27	„
„	„	2	0,7905	26,5	„
„	200—250 Gr.	1	0,815	41,5	„
„	„	2	0,810	39,0	„
„	250—300 Gr.	1	0,825	—	
„	„	2	0,825	—	

Da das Aufsteigevermögen des Petroleums im Dochte auch eine wichtige Eigenschaft desselben ausmacht, und da die Schnelligkeiten des Aufsteigens im Dochte sich wie die Viscositäten verhalten, nicht wie

die spezifischen Gewichte, so wurden auch die Viscositäten einiger Fraktionen bestimmt, um zu sehen, ob die verschiedene Natur der Kohlenwasserstoffe, die sich in den einzelnen Fraktionen befinden, irgend einen Einfluss auf die Schnelligkeit des Aufsteigens im Dochte ausübt. Die Resultate sind folgende:

Fraktionen	Rumän. Petrol.	Amerkan. Petrol
	200 ccm brauchen zum Ausfliessen	
150°—160°	51 Sekunden	50,5 Sekunden
160°—170°	52,5 „	52 „
170°—180°	53 „	52,5 „
180°—190°	54,5 „	54 „
190°—200°	56 „	55,5 „
200°—210°	57,5 „	57,5 „
210°—220°	58,5 „	58 „
220°—230°	60 „	59,5 „

Aus dieser Tabelle können wir sehen, dass die Ausflussgeschwindigkeiten, infolgedessen auch die Adhäsionskraft und die Oberflächenspannung, welche das Aufsteigen des Petroleums im Dochte bedingen, den Siedepunkten der einzelnen Fraktionen proportional sind und dass die chemische Zusammensetzung fast gar keinen Einfluss auf das Aufsteigevermögen des Petroleums im Dochte hat.

Vorliegende Versuche wurden mit Englers Vikosimeter ausgeführt. Genauer könnten die Resultate werden, wenn man die Schnelligkeit des Aufsteigens im Dochte mittelst kleiner Glascapillaren bestimmen würde. Bedeutet h die Steighöhe, d den Durchmesser der Röhre, s das spez. Gewicht des Destillates und γ die Constante

der Oberflächenspannung, so kann man aus der Formel der Capillarerscheinungen: $h . d = 4 \gamma \frac{1}{s}$, wenn alle übrigen Grössen bekannt sind, γ berechnen. $\gamma = \frac{1}{4}$ h. d. s.

Es wurden auch die Lichtintensitäten der einzelnen Fraktionen bestimmt. Wir bedienten uns hiezu des Weber'schen Photometers von der Firma Schmidt & Haensch in Berlin. Wir haben für unsere Versuche, die Flammenhöhe der als Normallicht benutzten Benzinkerze, auf genau 20 mm eingestellt, was durch Drehen der ganzen Kerze mit Leichtigkeit bewirkt werden kann. Unsere zu untersuchenden Lichtquellen wurden in einer Entfernung von einem Meter vom Photometer gestellt.

Zur Kontrolle haben wir zwei Bestimmungen nebeneinander ausgeführt, einmal durch Einsetzen der Platte Nr. 3 und das andere Mal von 3 + 4.

Die Resultate sind folgende:

Fraktionen von amerikanischen Petroleum				
200—210 Gr.	Platte	3	r. = 12,9 J = 18,7	18,4 L E
	„	3 + 4	r. = 19,0 J = 18,0	
210—220 Gr.	„	3	r. = 13,4 J = 17,4	17,5 L E
	„	3 + 4	r. = 19,2 J = 17,6	
220—230 Gr.	„	3	r. = 13,7 J = 16,6	16,6 L E
	„	3 + 4	r. = 18,8 J = 16,6	
Fraktionen von rumänischen Petroleum				
200—210 Gr.	Platte	3	r. = 13,6 J = 18,4	18,1 L E
	„	3 + 4	r. = 19,1 J = 17,8	
210—220 Gr.	„	3	r. = 23,4 J = 17,4	17,3 L E
	„	3 + 4	r. = 19,4 J = 17,2	
220—230 Gr.	„	3	r. = 13,9 J = 16,1	16,4 L E
	„	3 + 4	r. = 19,7 J = 16,7	

Zusammenstellung Lichtintensitäten

Fraktion	amerikanisches	rumänisches Petroleum
200—210 Grad	18,4 L E	18,1 L E
210—220 Grad	17,5 L E	17,3 L E
220—230 Grad	16,6 L E	16,4 L E

Die Lichtintensitäten werden nach der Formel $J = \frac{C. 100^2}{r^2}$ berechnet, wobei

J die Lichtintensität in Hefner Kerzen bedeutet,

r die am Instrument abgelesenen Skalenteile und

c eine Proportionalitätsconstante, deren Wert von der Entfernung der Lichtquellen vom Photometer und der Art und Zahl der benutzten Platten abhängig ist. So ist in unserem Fall:

c für Platte 3 = 0,3125

c für Platte 3+4 = 0.6504.

Wir ersehen daraus, wie die Lichtstärken sich zu den Siedepunkten verhalten und wie die Zusammensetzung der verschiedenen Fraktionen Einfluss auf die Lichtstärken derselben ausübt.

Es ist selbstverständlich, dass diese Angaben über Lichteffekte nur als Vergleichswerte richtig und brauchbar und auch nur als solche anzusehen sind.

Um ein richtiges Bild von der Leuchtkraft eines Petroleums zu erhalten, müssen wir verschiedene Punkte ins Auge fassen, die wir im Laboratorium nicht berücksichtigen konnten, wie z. B. Verwendung und Konstruktion der Lampen, Dochte, Brenner, Zuggläser etc. etc.; es müssten Angaben gemacht werden über System und Grösse des Brenners, Leuchtkraft am Anfang und Ende des Versuches, Gewicht des abgeschiedenen Kohlenringes usw.

Da wir aber nur Vergleichswerte haben wollten, so liefern unsere Versuche doch brauchbare Zahlen.

Aus diesen Untersuchungsangaben und Zusammenstellungen können wir einige Schlüsse für die Petroleumtechnik ziehen.

Gewöhnlich teilt man die Petroleumdestillate ein in Fraktionen, (Benzine, Brennpetroleum und Rückstände) auf Grund spezifischer Gewichte oder Siedepunkte der einzelnen Fraktionen. So betrachtet man gewöhnlich als Benzine die Fraktion, welche bis 150° siedet, als Brennpetroleum diejenige, welche bis 280° bezw. 300°, und als Rückstand denjenigen Teil des Rohpetroleums, welcher über 300° siedet. Eine solche Einteilung könnte unter Umständen dann rationell sein, wenn die verschiedenen Petroleumsorten verschiedener Fundorte ein homogenes, constantes Produkt wären, wenn bestimmten Siedepunkten bestimmte Eigenschaften für alle Petroleumsorten entsprechen würden; dass dies aber nicht der Fall ist, ist zur Genüge bekannt. Ganz dasselbe ist es, wenn wir bestimmte spezifische Gewichtsgrenzen für diese Einteilung einführen. Man kann nicht für diese verschiedenen Hauptfraktionen aus verschiedenen Rohpetroleumsorten diese Einteilungsgrenzen, wenn man gewisse bestimmte Eigenschaften von jeder dieser Produkte erfordert, einführen. Aus unserer Untersuchung geht hervor, dass ein rumänisches Petroleum, das bei 130° zu sieden anfängt, besser ist wie ein amerikanisches, das bei 160° oder 170° zu sieden anfängt (bezogen auf unsere Proben), oder allgemein, dass eine Petroleumart, die bei niedriger Temperatur siedet, viel besser sein kann, wie eine Petro-

leumsorte, die bei einer viel höheren Temperatur siedet, denn man verlangt ja von einem guten Petroleum:

I. einen hohen Entflammungspunkt,

II. grosse Leuchtkraft und hohes Aufsteigevermögen im Dochte.

Wenn nun niedrig siedende Fraktionen einen höheren Entflammungspunkt zeigen, wie höher siedende und wenn diese niedrig siedenden Fraktionen auch der zweiten Anforderung genügen, was auch der Fall ist, so sind diese niedrig siedenden Fraktionen als Leuchtmaterial den höher siedenden vorzuziehen.

Es ist also falsch, ein Petroleum, das z. B. bei n° zu sieden anfängt und von dem x % von n° bis n'° übergehen, als minderwertiger anzusehen, wie ein anderes Petroleum, welches bei m° zu sieden anfängt und von dem y % von m° bis n'° übergehen (wobei x viel grösser als y ist und n' —n grösser als n'—m ist), nur deswegen, weil m viel grösser ist als n und x grösser als y ist; denn, wie wir gesehen haben, können diese x % die von n° bis n'° übergehen, einen viel höheren Entflammungspunkt haben, wie die y %, welche zwischen n° und n'° übergehen (oder n° und n''° n'' n') und da die Leuchtkraft durch niedrig siedende Fraktionen nicht nachteilig beeinflusst wird, so entsprechen die x % des niedrig siedenden Petroleums eher den erforderlichen Bedingungen, wie die y % des höher siedenden.

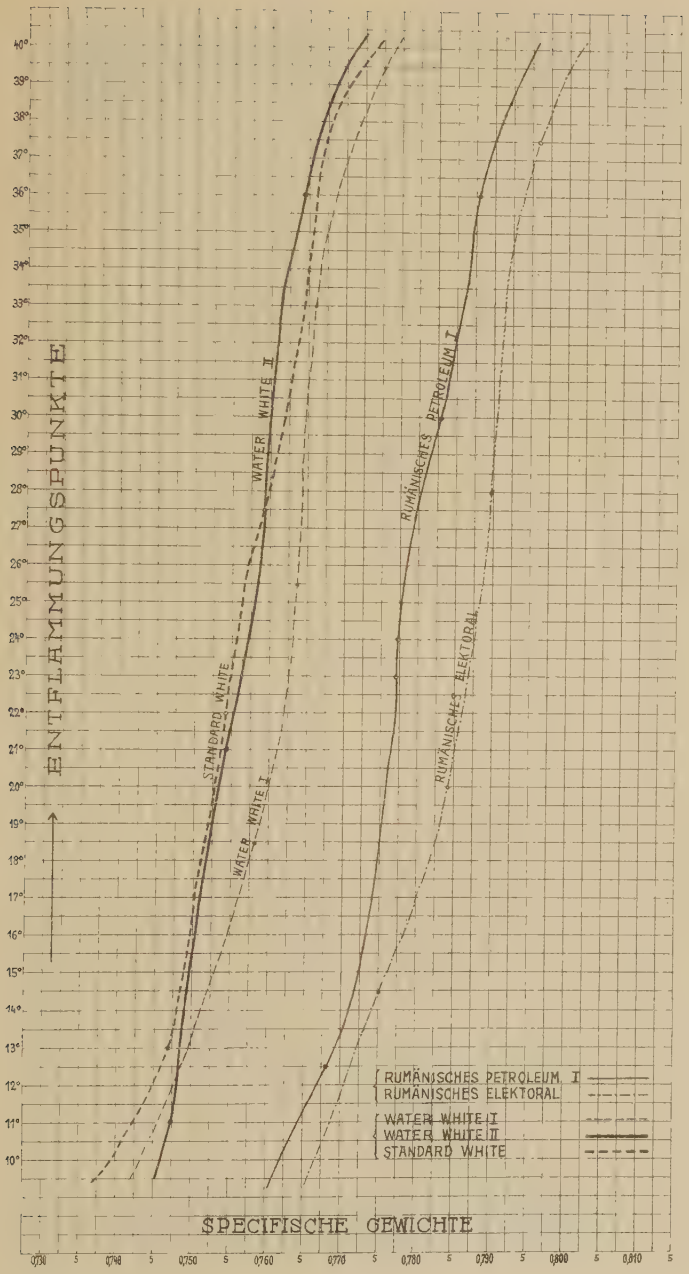
Wir sehen daraus, dass der Entflammungspunkt immer für solche Beurteilungen und vergleichende Untersuchngenu aus Mangel einer anderen Constante massgebender ist.

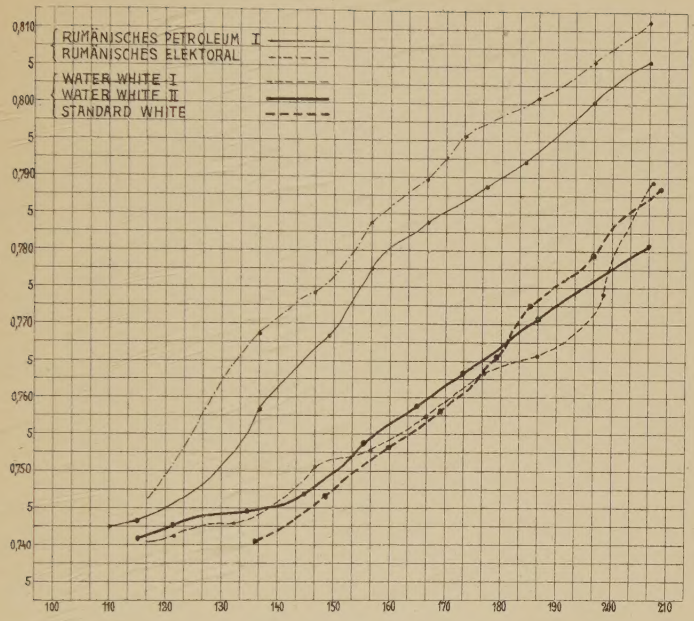
Es folgt daraus, dass die Einteilung der einzelnen Fraktionen nach spezifischen Gewichten oder Siedepunkten auf der vorhergehenden Bestimmung der Entflammungspunkte der betreffenden Fraktionen beruhen muss. Man müsste eben eine unterste, passende Grenze als niedrigsten Entflammungspunkt allgemein wählen, ebenso eine höchste. Es soll z. B. für Brennpetroleum die unterste Grenze v° die oberste w° betragen, d. h. es soll keine Fraktion im Brennpetroleum vorhanden sein, die einen niedrigeren Entflammungspunkt besitzt wie v° und einen höheren wie w°.

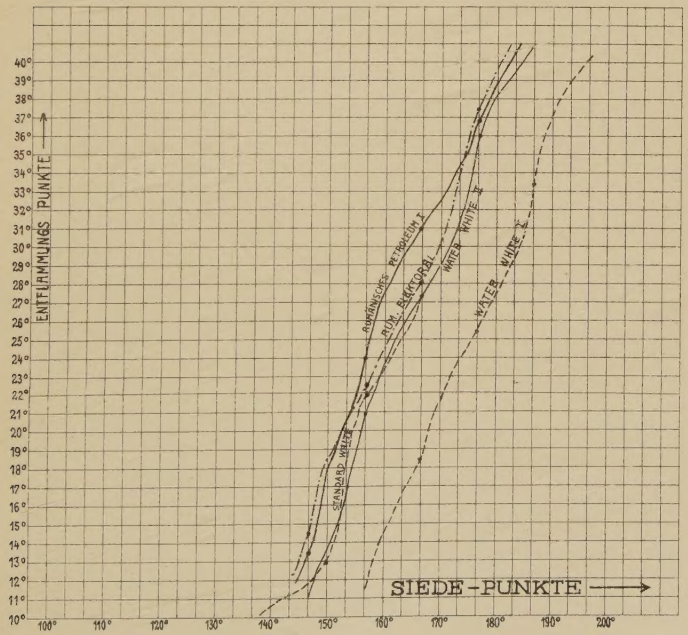
Diese Entflammungsgrenzen werden bei verschiedenen Siedetemperaturen erreicht werden; ebenfalls werden die spezifischen Gewichte der betreffenden Fraktionen für die verschiedenen Petrolumsorten verschieden sein.

Die spezifischen Gewichte oder Siedepunkte, die den gesetzlichen Entflammungspunkten entsprechen, sollen massgebend sein für die Fraktionen, welche die erste und letzte Fraktion der betreffenden Hauptfraktion des Brennpetroleums bilden. Ob sich dies in der Praxis durchführen lässt, muss die Erfahrung lehren.

In diesem Falle würde aber die Einteilung der einzelnen Petroleumdestillate auf Grund der spez. Gewichte übereinstimmen mit der Einteilung nach Siedepunkten. Wenn man überall, wo das Petroleum ausgebeutet wird, in analoger Weise verfahren würde, so könnte man im Petroleum nicht ein beliebiges Gemisch von Kohlenwasserstoffen, das man leicht herstellen kann, sehen, sondern ein leicht vergleichbares, gut definiertes und kontrollierbares Produkt.


ENTFLAMMUNGSPUNKTE
40°
39°
38°
37°
36°
35°
34°
33°
32°
31°
30°
29°
28°
27°
26°
25°
24°
23°
22°
21°
20°
19°
18°
17°
16°
15°
14°
13°
12°
11°
10°
STANDARD WHITE
WATER WHITE I
WATER WHITE II
RUMÄNISCHES PETROLEUM I
RUMÄNISCHES ELEKTORAL
RUMÄNISCHES PETROLEUM, I
RUMÄNISCHES ELEKTORAL
WATER WHITE I
WATER WHITE II
STANDARD WHITE
SPECIFISCHE GEWICHTE
0,730
0,740
0,750
0,760
0,770
0,780
0,790
0,800
0,810


RUMÄNISCHES PETROLEUM I
RUMÄNISCHES ELEKTORAL
WATER WHITE I
WATER WHITE II
STANDARD WHITE
0,810
0,800
0,790
0,780
0,770
0,760
0,750
0,740
100
110
120
130
140
150
160
170
180
190
200
210


ENTFLAMMUNGS PUNKTE
SIEDE-PUNKTE
RUMÄNISCHES PETROLEUM I
RUM. ELEKTORAL
WATER WHITE II
WATER WHITE I
STANDARD WHITE
40°
39°
38°
37°
36°
35°
34°
33°
32°
31°
30°
29°
28°
27°
26°
25°
24°
23°
22°
21°
20°
19°
18°
17°
16°
15°
14°
13°
12°
11°
10°
100°
110°
120°
130°
140°
150°
160°
170°
180°
190°
200°